

电子信息材料大型实验

实验指导书

(第二版)

2009年7月

目 录

综合实验 1 粉体材料制备及性能检测	1
实验 1.1 高温固相反应法制备荧光粉材料.....	1
实验 1.2 激光粒度仪法测量粉体材料粒度.....	3
实验 1.3 电阻法检测粉体材料粒度性能.....	5
实验 1.4 粉体材料比表面积测试.....	7
实验 1.5 粉体材料综合性能测试.....	9
实验 1.6 粉体材料电泳性能测试.....	12
实验 1.7 长余辉荧光粉发光性能测试.....	14
实验 1.8 荧光粉温度猝灭性能测试.....	16
实验 1.9 发光材料激发光谱和发射光谱测试.....	17
综合实验 2 薄膜材料制备及性能测试	20
实验 2.1 直流磁控溅射制备薄膜材料.....	20
实验 2.2 射频磁控溅射制备薄膜材料.....	22
实验 2.3 薄膜结合力性能测试.....	24
实验 2.4 薄膜摩擦性能测试.....	24
实验 2.5 原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜表面形貌.....	25
实验 2.6 溶胶-凝胶法制备薄膜材料.....	26
综合实验 3 半导体工艺实验	29
实验 3.1 硅晶片清洗工艺.....	29
实验 3.2 四探针法测量电阻率.....	31
实验 3.3 半导体霍尔效应实验.....	34
实验 3.4 热氧化法制备 SiO ₂ 薄膜.....	40
实验 3.5 椭偏法测量 SiO ₂ 薄膜折射率与厚度.....	43
实验 3.6 光刻技术与工艺.....	45
实验 3.7 半导体变温霍尔效应.....	47

综合实验 1 粉体材料制备及性能检测

实验 1.1 高温固相反应制备荧光粉材料

一、实验目的

1. 初步掌握高温固相法制备荧光粉的工艺；
2. 了解影响荧光粉性能的因素；

二、实验原理

荧光粉材料是指当激发源（紫外光、阴极射线等）激发下能产生可见荧光的一类功能材料。荧光粉材料的制备有很多方法，如高温固相反应、燃烧法、溶胶-凝胶法、共沉法，燃烧法和微波辅助加热等。其中高温固相反应法合成荧光粉材料的合成工艺比较成熟，能保证形成良好的晶体结构，而且适于大规模工业化生产，在实际生产中应用最为广泛。

高温固相反应法制备荧光粉样品包括配料、混料、灼烧还原、破碎、分级等几个步骤。即将反应原料按一定化学计量比称量，并加入适量的助熔剂混合均匀，然后在高温下烧结合成（或还原），经粉碎、过筛得到一定粒度的荧光粉材料。

高温固相反应为多种固态反应物参加的多相固态反应，反应的进行通过高温下各种离子之间的互扩散、迁移来完成。扩散的推动力是晶体中的缺陷和各种离子化学势，扩散的外部条件是温度和反应物之间的充分接触。因此反应之前应将反应物研磨至很碎的细颗粒，并使它们混合均匀，以期使反应物之间有最大的接触面积和最短的扩散距离。高的灼烧温度使为了加快反应物离子的迁移速率。值得注意的是，即使将反应物碾碎至 $10\mu\text{m}$ ，其中仍含有一万个晶胞，另一种反应物离子需要扩散迁移通过一万个晶胞才能反应。为了促进高温固相反应，使之容易进行，可采用在反应物中加入助溶剂。助熔剂熔点较低，在高温下熔融，可以提供一半流动的环境，有利于反应物之间的互扩散，有利于产物的晶化。

本实验以 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 红色荧光粉材料做为实验对象， $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 稀土红色荧光粉在 254nm 紫外光激发下发光效率高、色品纯正，主要应用于紧凑型荧光灯、CCFL 荧光灯中。

三、实验设备及材料

实验设备：高温箱式炉、电子天平、混料瓶、刚玉坩埚、研钵和尼龙网筛等。

实验药品：氧化钇（ Y_2O_3 ），氧化铕（ Eu_2O_3 ）和碳酸锂（ Li_2CO_3 ）。

四、实验内容及步骤

1. 配料。根据荧光粉的分子式，计算出各原料组分的重量；用天平分别称取相应重量的药品，放入混料瓶中；

在称取高纯药品时，注意不能造成药品的污染。每种药品所用的药匙不能混用；每称取一次，更换一张称量纸；

2. 混料。用手摇混料瓶一小时以上，尽量使其混合均匀。混合效果将影响到最终性能。

3. 高温合成。将混合均匀的生料装入刚玉坩埚，放入高温箱式炉中，在 1200~1300℃灼烧 2~3 小时。装料时不能太猛烈，以免生料粉末飞扬；

4. 破碎，过筛分级。将烧成的荧光粉粉块用研钵压碎，过 100 目尼龙网筛。

整个制备过程中，应避免接触金属器皿。

四、实验报告要求

1. 记录 $Y_2O_3:Eu$ 荧光粉的制备过程，并根据自己的体会 简述注意事项；
2. 根据所制样品的性能，分析制备过程中存在的问题。

五、思考题

- 1, 为什么荧光粉粉碎后，发光性能会下降？
- 2, 怎样使原料混合更加均匀？

六、参考资料

1. 无机光致发光材料，张中太，张俊英主编，化学工业出版社，2005。
2. 发光学与发光材料，徐叙瑛，苏勉曾主编，化学工业出版社，2004。

附：配料表

分子式	Y_2O_3	Eu_2O_3	Li_2CO_3
$(Y_{0.93}Eu_{0.07})_2O_3$	20g		
$(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$	20g		
$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$	20g		
$(Y_{0.96}Eu_{0.04})_2O_3$	20g		
$(Y_{0.97}Eu_{0.03})_2O_3$	20g		
$(Y_{0.98}Eu_{0.02})_2O_3$	20g		
$(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2O_3$	20g		

注：助熔剂 Li_2CO_3 按总重量外加 1%wt。

实验 1.2 激光粒度仪法测量粉体材料粒度

一、实验目的

1. 掌握使用激光粒度仪测试粉末粒径的方法。
2. 了解激光粒度法测试粉末粒径的基本原理及常见粒径的表示方法。

二、实验原理

粒度是粉末材料的重要指标之一。例如对荧光粉来说，粒度会显著影响荧光粉的亮度，而且根据具体应用的不同要求荧光粉具有一定的粒度大小和粒度分布。随着技术发展，人们对粒度分析的需要不断发展，出现了很多新的技术和测量仪器。例如电阻法，沉降法和激光粒度仪法，其中激光粒度仪测量速度快，重复性好，是目前较为流行的测量方法。

激光粒度仪的仪器工作原理如下图所示，通过测量颗粒群的散射谱，来分

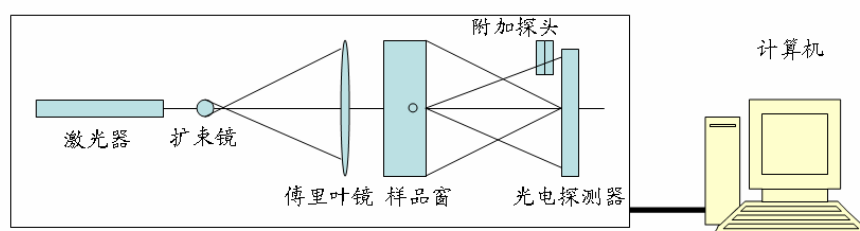


图1 激光粒度仪仪器工作原理框图

析其粒度分布。仪器主要由主机和计算机两部分构成，主机内含光学系统、样品分散及循环系统、信号采集处理系统。来自 He-Ne 激光器的激光束经扩束、滤波、汇聚后照射到测量区，测量区的待测颗粒散射入射激光产生散射谱。散射谱的强度和空间分布与待测颗粒的粒度大小和分布有关，并被位于傅里叶透镜后焦面上的光电探测阵列所接受，转换成电信号后经放大和 A/D 转换由通信口送入计算机，进行反演运算和数据处理后，即可给出被测颗粒群的大小、分布等参数。

三、实验设备及材料

Winner2000 型激光粒度仪，待测粉末样品，电子天平，去离子水和量筒等。

四、实验内容与步骤

1. 打开主机电源，预热 15min；
2. 打开电脑，打开测试软件；
3. 根据待测样品的粒度，调整测试范围（硬件调整及软件设定），本仪器测试范围分为三档；

4. 观察激光束光斑，正常的光斑应是圆形，若光斑形状不规则，则需调整光电探测阵列，直至光斑为圆形；
5. 仪器正常后，关排水键，往样品池中加入去离子水，装满至样品池的 2/3 处为宜；
6. 开循环泵，排气泡，可多次开关循环泵；
7. 新建测试文件，进行背景测试，若背景正常，可继续进行样品测试，若不正常则需根据使用说明书中的故障排除方法进行故障排除；
8. 开搅拌，开超声器，用小药匙往样品池中加入适量待测样品，以浓度为 1.0~2.0 为宜；
9. 开始测量，待测试结果趋于稳定后，点击记录数据；
10. 数据处理，取平均值；
11. 测试结束，保存数据，关循环泵，关超声器，关搅拌器，开排水阀；
12. 测试结束后，必须马上清洗仪器，加入去离子水冲洗 4~5 遍以上，直至前次测试的样品完全洗净，方可进行下一样品的测试；
13. 所有样品测试完毕后，清洗仪器及操作台，倒废液，关闭仪器。

注意事项：

1. 请勿直视激光束，避免灼伤眼睛！
2. 不得触碰光路中的透镜、反光镜等光学元件！
3. 粒径超过 300 μm 的样品不得在此仪器上进行测试！
4. 样品池中无液体或液体较少时，不得开循环！
5. 若需清洗样品窗、循环泵等，必须严格按照使用说明书进行！

五、实验报告要求

记录测试过程及测试参数。

六、思考题

- 1, 测试中为什么要控制待测样品在分散剂中的浓度，并搅拌和超声分散？
- 2, 从所测粒径分布曲线你可得到哪些信息？ D_{50} 代表什么意义？

七、参考资料

1. 粉体材料科学与工程----实验技术原理与应用， 廖寄乔编著，中南大学出版社，2001。

实验 1.3 电阻法检测粉体材料粒度性能

一、实验目的

1. 熟悉电阻法测试粉体粒度的基本原理。
2. 掌握电阻法测试粉体粒度的基本方法。

二、实验原理

电阻法又称库尔特法。这种测试粉体粒度的方法是根据颗粒在通过一个小微孔的瞬间，占据了小微孔中的部分空间而排开了小微孔中的导电液体，使小微孔两端的电阻发生变化的原理测试粒度分布的。孔两端电阻的大小与颗粒的体积成正比。当不同粒径大小的颗粒连续通过小微孔时，小微孔的两端将连续产生不同大小的电阻信号，通过计算机对这些电阻信号进行处理就可以得到粒度分布了。用库尔特法进行粒度测试所用的介质通常是导电性能较好的生理盐水。

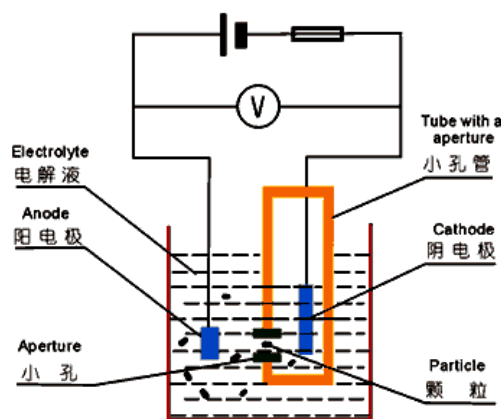


图 1 库尔特式粒度仪结构示意图

仪器的装置如图 1 所示。小孔管浸泡在电解液中。小孔管内外各有一个电极，电流可以通过孔管壁上的小圆孔从阳极流到阴极。小孔管内部处于负压状态，因此管外的液体将流动到管内。测量时将颗粒分散到液体中，颗粒就跟着液体一起流动。当其经过小孔时，小孔的横截面积变小，两电极之间的电阻增大电压升高，产生一个电压脉冲。当电源是恒流源时，可以证明在一定的范围内脉冲的峰值正比于颗粒体积，仪器只要准确测出每一个脉冲的峰值，即可得出各颗粒的大小，统计出粒度的分布。

三、实验设备及材料

库尔特式粒度仪，烧杯，超生分散器，微孔滤膜，吸管，氯化钠（NaCl）

和待测样品等。

四、实验内容及步骤

1. 配置电解液（0.9%的 NaCl 溶液）；
2. 打开粒度仪、示波器及超声波清洗器电源；
3. 检测仪器，确保没有堵孔等故障，如有故障则根据说明书中的相应方法进行排除；
4. 用新配置的电解液及标准粒子对仪器进行标定（当仪器使用超过 2 个月或更换不同的电解液时）；
5. 用新配的电解液将搅拌器、电极、样品杯及小孔管进行冲洗；
6. 将少量样品放入一定量的电解液中，然后放入超声清洗其中进行分散，分散时间一般为 2 分钟；
7. 将分散好的样品液放上测试台，调整好测试台高度、样品杯、电极及搅拌器的位置；
8. 打开测试程序进行测试；
9. 记录测试数据；
10. 测试完一个样品后，取下样品杯，用电解液将样品杯、电极、搅拌器及小孔管冲洗干净；
11. 重复前面所述步骤进行下一个试样的测试；
12. 测试完毕后，纯净水将样品杯、搅拌器、电极及小孔管冲洗干净；
13. 在样品杯中加入纯净水，放上样品台，将电极及小孔管浸泡在水中；
14. 关闭电源；
15. 清理仪器及操作台。

注意事项：

1. 请测试人员严格按照指定步骤操作，以免造成仪器损坏！
2. 选择合适孔径的小孔管进行测试有利于提高测量准确度！
3. 粒径超过小孔管孔径的样品不得进行测试！
4. 测试结束后，必须清理仪器及操作台，处理废液！

五、实验报告要求

详细记录实验步骤，实验现象和测试结果。分析测试结果，准确描述出所测

样品的粒度大小和分布。

六、思考题

- 1, 电阻法与激光法测粒度有何不同?
- 2, 同样样品分别用激光法和电阻法测试, 结果有何不同? 分析其原因。

七、参考资料

1, 粉体材料科学与工程----实验技术原理与应用, 廖寄乔编著, 中南大学出版社, 2001。

实验 1.4 粉体材料比表面积测试

一、实验目的

1. 了解比表面积测试基本原理。
2. 掌握比表面积测试方法。

二、实验原理

固体比表面积是指单位质量固体的总表面积。多孔物质或固体粉末的比表面积是用于评价他们的活性、吸附、催化等多种性能的重要物理属性。气体吸附法是测试比表面积的常用方法, 其基本原理是依据气体在固体表面的吸附规律。氮吸附比表面仪是在气相色谱原理的基础上发展而成的, 以氦气作为载气, 氮气为被吸附气体, 二者按一定的比例 ($N_2: He=1: 4$) 通入样品管, 当样品管浸入液氮 ($-196^\circ C$) 时, 混合气中的氮气被样品物理吸附, 直至饱和, 随后在样品管回复至室温的过程中, 样品吸附的氮气全部解析出来, 此时混合气体中氮气的比例将发生变化。而各种气体的导热系数不尽相同, 氦的热导系数比氮要大得多。氮、氦气体比例的变化导致传感器与匹配电阻所构成的电桥中二输出端电位失去平衡, 计算机通过采样板将它记录下来得到一个近似于正态分布的电位—时间曲线, 称为解吸峰。对解吸峰曲线进行积分得到它的面积, 通过已知样品和未知样品的解析峰面积、样品重量、已知标样的比表面积之间的函数关系就可以计算出待测样品的比表面积。

三、实验设备及材料

实验设备: JW-004 型全自动比表面积分析仪, 烘箱, 液氮保温杯, 电子天平, U 型样品管等。

实验材料：待测样品，比表面积标准样品，液氮，高纯氮气和高纯氧气等。

四、实验内容及步骤

1. 准备样品及液氮；

2. 称量样品。把样品装入洗干净的样品管内，用天平称准重量，然后放入烘箱内进行烘干，根据样品要求处理一定时间后取出样品管，重新称量样品的重量；

3. 安装样品管。把仪器上的样品管铜接头取下来，分别套在样品管的两边，再在样品管的两边各套上两个密封圈（密封圈离样品管顶端 0.4cm），然后把铜接头接上仪器的样品管固定接头，拧紧；

4. 通气。分别检查纯氮气和纯氦气气瓶的分压阀，如果分压阀是关闭的，就可以打开氧气表的总阀，然后打开分压阀，调节分压阀的氧气表到 0.2Mpa，此时打开数显流量表的电源开关，数显流量表开始显示流量；

5. 打开仪器及计算机，设置测试参数；

6. 调整仪器的进气比例。根据数显流量表显示的流量输入软件计算出实际的 p/p_0 ，然后通过数显流量表下部的氮气流量调节旋钮，调节氮气和氦气的比例，使进入仪器的气体比例为 $p/p_0=0.2$ ；

7. 把液氮倒入保温杯中，在液氮表面离保温杯顶端将近 10mm 时停止，要保证每个保温杯的液氮面是一样高的。把液氮保温杯从左至右或者从右到左顺次正确的放在升降托盘上，不要让样品管碰到保温杯壁上；

8. 把升降开关打到向右的位置，升降台将升起保温杯，当样品管完全浸入后，升降台会自动停止，把保温杯按顺序升上去，等保温杯停稳之后点击“吸附开始”，样品开始吸附；

9. 被测样品吸附氮气达平衡后，气体氛围恢复为进气状态，传感器恢复平衡，数显读数变为 0，此时点击“吸附完成”，然后通过仪器面板上的细调把数显调节到 0；

10. 升温解吸。被测样品吸附平衡之后，即可开始升温解吸。解吸应从第一位置（即标样样品）开始依次对被测样品进行升温解吸，顺序不可颠倒（一定要按照输入样品质量的顺序开始解吸）。把标准样品位置升降旋钮转向左到下降的位置，标样液氮保温杯自动降下来，停稳后数两秒开始点击“脱附开始”，主机

就进入解吸阶段。当数显显示为 0 时，表明标准样品解吸完成，这时可以把临近标准样品的待测样品（也就是一号待测样品）的液氮保温杯降下来，当数显再次回到 0 时，表示此样品解吸完毕，可以进行下一个样品的测试。依次操作升降旋钮，重复上述过程，直至每个被测样品解吸完成时，最后一个样品的比表面积积分值不再发生变化，可以点击“脱附完成”图标，软件已经自动显示被测样品的比表面积；

11. 记录数据，结束测试；

12. 关闭仪器，取出样品，清理操作台。

注意事项：

1. 在打开仪器电源前，必须保证气路中有氮/氩气体流通！
2. 取用液氮时，请务必小心，以免冻伤！
3. 装取样品及装样品管时，请小心操作，避免损坏样品管！
4. 测试前，样品必须进行干燥，否则将导致测试结果不准确！
5. 请注意待测样品的粒度，若难以放入样品管底部的样品不得进行测试！

五、实验报告要求

记录测试过程及测试参数。

六、思考题

1. 影响粉体材料比表面积性能的因素有哪些？

七、参考资料

1. 粉体材料科学与工程----实验技术原理与应用， 廖寄乔编著，中南大学出版社，2001。

实验 1.5 粉体材料综合性能测试（松装密度，振实密度，安息角等）

一、实验目的

1. 熟悉粉体材料松装密度、振实密度、安息角等参数的基本含义。
2. 掌握粉体材料松装密度、振实密度、安息角等参数的测试方法。

二、实验原理

粉体无论在流动状态还是静止状态，都是一种两相并存的体系。颗粒本身的特性及颗粒之间的相互摩擦会产生一些特殊流动特性，研究这些特性对粉体加

工、输送、包装、存储等方面的工作具有重要意义。表征粉体流动特性的主要参数如下：

振实密度：将粉体装填在特定容器中，对容器进行振动，从而破坏粉体中的空隙，使粉体处于紧密填充状态后的密度。通过测量振实密度可知粉体的流动性和空隙率等数据。

松装密度：粉体在特定容器中处于自然状态下的密度。该参数对存储容器和包装袋的设计很重要。

休止角：粉体堆积层的自由表面在静平衡状态下，与水平面形成的最大角度，又称安息角或自然坡度角。休止角与粉体的流动性密切相关。

崩溃角：各测量休止角的堆积粉体以一定的冲击，使其表面崩溃后圆锥体的底角。

平板角：将埋在粉体的平板向上垂直提起，粉体在平板上自由平面（斜面）和平板之间夹角与受振动后夹角的平均值。平板角越小，粉体流动性越强。

分散度：粉体在空气中分散的难易程度。测量方法是 10g 粉体试样从一定高度落下后，测量料盘外实验占试样总量的百分数。

通过以上参数的标准测量，可计算出以下参数：

差角：休止角与崩溃角之差。差角越大，粉体的流动性与喷流性越强。

压缩度：振实密度与松装密度之差与振实密度之比。压缩度越小，粉体的流动性越好。

空隙率：粉体中空隙占整个粉体体积的百分比。空隙率因粉体的形状、排列结构、粒径等因素的不同而变化。

三、实验设备及材料

BT-1000 型粉体特性测试仪及附件，电子天平，烘箱，待测粉体材料等。

四、实验内容及步骤

1.休止角、崩溃角测定。A) 放置休止角试样台，使试样台上平面处于水平状态；b) 加料，关上仪器前门，打开仪器电源和振动筛开关，用小勺在加料口徐徐加料，物料通过筛网，洒落在试样台上，形成椎体；c) 当试样落满试样台并呈对称的圆锥体后，停止加料，关闭振动筛电源，利用测角器测试休止角，记录结果；d) 轻轻提起试样台中轴的崩溃角振子到距顶部 10cm 的高度，然后使

其自由落下，使试样台物料受到震动，如此三次，测试每次的休止角，其平均值即为崩溃角；

2.平板角的测试。a) 将升降台上放好托盘，平板深入托盘中，将待测样品徐徐洒落托盘直至埋没平板；b) 轻轻扭动升降台旋钮使托盘高度缓缓降低，与平板脱离，这时测角器测定三处留在平板上粉体所形成角度，取平均值 s_1 ；c) 用锤下落一次，冲击平板，再用测角器测定三处留在平板上粉体所形成角度，取平均值 s_2 。平板角为 s_1 和 s_2 的平均值；

3.分散度的测试。a) 将分散度卸料控制器拉到右端并卡住，关闭料斗；b) 用天平称取试样 10g，通过漏斗把试样均匀加入分散度入料漏斗；c) 将小料盘至于分散度测定筒正下方的分散度测定室内的定位圈内，关上抽屉，然后瞬间开启卸料阀，使试样通过分散度筒自由落下；d) 称量残留于料盘的粉末，记为 m ，按下式计算分散度：分散度 $D_s = (10 - m) / 10 \times 100\%$ ；

4.松装密度测定。a) 将透明套筒与密度容器连接好；b) 将减震器、接料盘、通用松装密度垫环、密度容器、出料口漏斗安装好。打开振动筛开关，在振动筛上加料，使样品通过筛网、出料口洒落到密度容器，当充满容器后停止加料；c) 取出密度容器，用毛刷将外面的粉扫出干净，用天平称取容器和粉体的总重量 G ；d) 实验三次，设平均总重量为 G' ，容器的重量为 G_1 （事先称量好），利用下式计算松装密度： $a = (G' - G_1) / 100$ ；

5.振实密度测定。a) 将透明套筒与密度容器连接好；b) 将振实密度用升降顶棒和密度组件安装好，在振动筛上加料，使其充满密度容器；c) 当试样高度达到透明套筒中央时停止加料，打开振动电机开关，直至粉面不再继续下降，然后取出透明套筒，用刮刀刮平，并用毛刷将容器外面的粉轻轻扫除干净，用天平称取容器和粉体的总重量 G ；d) 测试三次，设平均总重量为 G' ，容器的重量为 G_1 （事先称量好），利用下式计算松装密度： $p = (G' - G_1) / 100$ ；

6.测试结束，清理仪器及操作台。

注意事项：

1. 酸碱等腐蚀性样品不得进行测试！
2. 每测完一个样品后，必须首先清理振动筛、测试室等处残留的粉体，避免导致测试结果不准确！

3. 测试前，样品必须干燥，否则将导致测试结果不准确！

五、实验报告要求。

记录实验操作步骤和测试结果，给出所测粉体休止角、平板角、分散度、振实密度和松装密度。由以上测试结果计算粉体的差角、压缩度。

六、思考题

1. 由测试结果计算粉体的空隙率。
2. 粉体的流动性与那些因素有关？粉体的流动性和休止角有什么关系？

七、参考资料

1. 粉体材料科学与工程----实验技术原理与应用， 廖寄乔编著，中南大学出版社，2001。

实验 1.6 粉体材料电泳性能测试

一、实验目的

1. 了解固体颗粒表面荷电性质。
2. 掌握分散体系颗粒固-液界面电性（Zeta 电位）的测定方法。

二、实验原理

固体在溶液中的荷电性质，实际上影响着固体表面性质和固液界面区的电荷转移反应及其进行的速度。当固体与液体接触时，固体表面的荷电现象是普遍存在的，它导致固液界面的液体一侧带着相反电荷，这种界面电荷影响着周围介质的分布，与界面电荷极性相反的电荷固体被吸向界面，相同的带电粒子则排离表面。同时，离子的热运动又使它们混合在一起，因此在界面上形成一个扩散双电层。固体在溶液中构成双电层的原因包括外加电场，电离作用，离子交换作用和离子吸附等因素。

根据扩散双电层模型，可将固体附近的区域分为两部分。紧靠固体表面的第一部分牢固的吸附在固体表面，形成内部紧密层，或简称 Stern 层，电位从固体表面到 Stern 层的外表面，线性降低。外层就是扩散层，由溶剂化的离子构成，不随分散固体一起运动。当固体分散在液体内做相对流动时，Stern 层相对固体颗粒是不会移动的，它随着固体表面一起移动。由于溶剂的影响，一般来说颗粒与液体的剪切面并不与 Stern 层的边界重合，而是稍微靠外面一点，因此可以将

扩散层分为不切变层和流动层两部分。剪切面（滑动面）上的电位称为 Zeta 电位，它在电动运动的切变中显示出来，所以又称动电电位。其表示式如下：

$$\zeta = \frac{Ku\eta}{\varepsilon}$$

其中 u 为胶体的电泳淌度，即单位电场下的电泳速度， K 为与胶体形状有关一常数， ε 和 η 分别为介质的介电常数和粘度。ZETA 电位是对颗粒之间相互排斥或吸引力的强度的度量。ZETA 电位的测量使我们能够详细了解分散机理，它对静电分散控制至关重要。对于酿造、陶瓷、制药、药品、矿物处理和水处理等各个行业，ZETA 电位是极其重要的参数。

三、实验设备及材料

JS94H2 型微电泳仪，超声分散器，PH 计，粘度计，计算机，分散液，待测样品等。

四、实验内容及步骤

1. 量取 50ml 10-4M 的 NaCl 溶液，置于 100ml 烧杯中，称取 1mg 待测样品粉末投入上述溶液，用超声波分散器分散两分钟，用 pH 计测定 pH 值，留作待测量品。

2. 开启微电泳仪，打开测试软件。用去离子水冲洗电泳杯和十字标，将被测样品注入电泳杯，插入十字标后洗涤数次，并让十字标充分湿润；

3. 取 0.5—1ml 样品分散液，注入电泳杯，倾斜电泳杯，缓缓插入十字标（注意前后），擦拭干电泳杯外壁，将电泳杯平稳放入样品槽，轻按到底。调节上下及前后旋钮，使十字标清晰出现在画面中央。

4. 用去离子水冲洗电泳杯和电极，将被测样品注入电泳杯，插入电极后洗涤数次，并让电极装置充分湿润；取 0.5ml 样品注入电泳杯，倾斜电泳杯，缓缓插入电极装置，不要产生气泡（有气泡时用手指轻弹电泳杯，将气泡赶出）。擦拭干电泳杯外壁，将电泳杯平稳放入样品槽，轻按到底，切忌重压，连上电极连线。

5. 点按活动图像，按启动，图像上颗粒会随电极的切换左右移动，使用快捷键（A、Q、Z、X）调节，使待测颗粒处于红色取景框内，立刻按存盘，程序将截取图像供分析计算时使用。

6. 存盘完成后，等待 10 秒，按分析程序进入分析界面。点击开始按钮，输

入正确的文件名，系统将调出相应图像和数据。分析区#1、#2 是两张颗粒运动灰度图像，分析区#3 是#1、#2 图像相减。颗粒运动轨迹较明显时，可作为定标时参考。分析图像时，首先用鼠标在分析区 #1 内确认一个颗粒，在数据区颗粒 0A 位置将显示其位置数据。然后在在分析区 #2 中确认同一颗粒，在 0B 位置将显示位置数据。依此类推，可获得多组数据。然后点击继续按钮，系统将调出第二组图像，用户用同样方法可再获得多组数据。按存盘，输入颗粒电荷。确认后系统将自动计算结果。

7. 运行 js94print.exe 程序，调入刚才保存的文件，即可得出 Zeta 电位并打印

8. 测定后的电泳杯和十字标，电极用去离子水反复冲洗干净。

五、实验报告要求

详细记录实验操作步骤、实验参数和测试结果。

六、思考题

1. 影响粉末样品 Zeta 电位的因素有哪些？

实验 1.7 长余辉荧光粉发光性能测试

一、实验目的

1. 了解长余辉发光基本机理
2. 熟悉长余辉荧光粉发光性能的测试原理及方法；

二、实验原理

长余辉发光材料是一类吸收了激发光能并储存起来，在激发光停止后，再把储存的能量以光的形式释放出来，并可持续几个甚至几十个小时的发光材料。关于长余辉发光的机理人们还没有彻底理解，可定性以图 1 解释。用一定照度的光度激发长余辉材料，电子被激发态，一部分激发

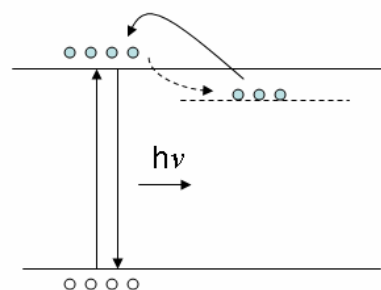


图1 长余辉发光机理

电子从激发态返回基态并伴随着光辐射，还会有部分激发态电子被束缚在浅陷阱能级。当激发光停止后这些束缚的电子会在热扰动左右下被释放，返回基态与空

穴复合发光。余辉的时间长短和强度高低与材料的陷阱能级的深浅有很大关系。

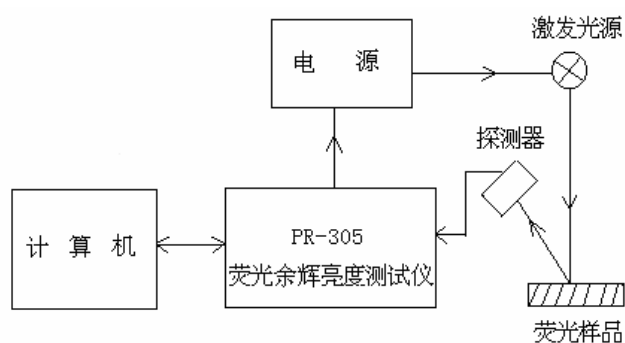


图 2 PR-305 荧光余辉亮度测量原理图

余辉亮度的测试如图2 所示，激发光源在计算机控制下，照射荧光粉样品，同时，计算机不断测量样品表面的激发光照度。到达预置的激发时间后，激发光源关闭，等待一定时间后，计算机开始连续不断测量余辉亮度，并画出余辉亮度衰减曲线，到达设定的测量时间或最小亮度阈值时，停止采样，从而获得该荧光粉样品的余辉亮度衰减曲线和余辉时间等参数。

三、实验设备及材料

PR-305 荧光余辉亮度测试仪，样品槽，待测样品等。

四、实验内容及步骤

1. 打开测试仪器及计算机软件，输入样品信息；
2. 将过筛好的长余辉荧光粉装入样品槽，用载波片压平。将样品支架压下，将装好荧光粉样品的样品槽安装在支架中央，并松开手让支架弹起，此时样品槽四周的凸起与支架上端的孔槽应紧密接触，以免漏光；
3. 开始测量。使用照度为 1000lx 的激发光照射 10 分钟，激发结束后光电探测器高压自动打开，再经过预置的等待时间后，开始测量余辉亮度。分别记录 10 秒和 10 分钟时刻的亮度值。

五、实验报告要求

记录测试过程及测试条件，包括激发照度、负高压值等参数。

附：长余辉荧光粉性能表

分子式	荧光粉外观	10 秒亮度	10 分钟亮度

注：荧光粉外观检查包括粉色均匀性，是否有白点等。

六、思考题

1. 你能想出提高长余辉荧光粉余辉亮度和余辉时间的措施吗？

七、参考资料

1. 蓄光型发光材料及其制品，肖志国，化学工业出版社，2002。
2. 无机光致发光发光材料，张中太，张俊英主编，化学工业出版社，2005。

实验 1.8 荧光粉温度猝灭性能测试

一、实验目的

1. 掌握荧光粉发光亮度随温度变化特性的测试方法。
2. 了解荧光粉温度猝灭的基本原理。

二、实验原理

光致发光的基本过程可以利用位形坐标图来解释，如图 1 所示。位形坐标图表示的是吸收中心的能量 E 随位形坐标 R 的函数曲线， R 是在材料原子或基团振动过程中的一个结构参数。我们考虑一抛物线型的位形坐标图，在激发光的作用下，吸收中心的电子由基态 a_1 跃迁至激发态 a_2 ，这就是光的吸收。激发态的电子处于高能量状态，其最终会返回基态，同时也会将多余的能量释放掉。如果将能量差以光的形式释放，这就是发光，也称为辐射跃迁；如果能量转换为热消散在晶格内，即通过发射声子的形式释放，称为非辐射跃迁。

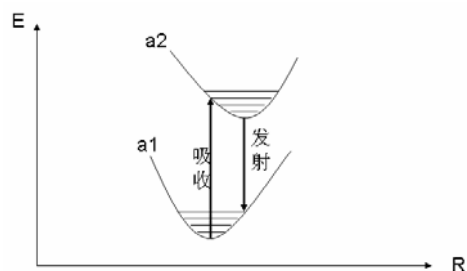


图1 光致发光过程示意图

发光材料的发光性能会受到温度的影响，有些材料在低温下发光，但室温下就不发光了，一些材料在室温下发光，但随温度升高，发光强度降低，升高到一定温度后就不发光了，这就是发光的温度猝灭。温度猝灭可以有图 2 的位形坐标图来解释。如果温度足够高的话，激发态能级的振动幅度增大，弛豫激发态可能会达到两个抛物线的交点。通过交叉点，发光体系可能以非辐射方式直接返回基态，激发态以热的形式完全散发在晶

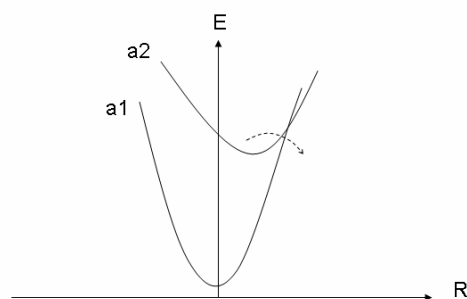


图2 发光温度猝灭示意图

格内，从而不再发光。可见，非辐射跃迁在温度猝灭过程起主导作用。

三、实验设备及材料

实验设备：亮度测试仪，激发光源，电阻加热热台，程序控温仪等。

实验材料：标样（商用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉），自制 YAG:Ce³⁺ 荧光粉，调零用 BaSO₄ 粉末）。

四、实验内容及步骤

1. 装样。分别将标样，BaSO₄ 和自制的荧光粉粉末装入不锈钢样品盘。

2. 开启亮度测试仪，依次将装有 BaSO₄ 粉末和标样的托盘放入测试腔，标定测试的零点亮度，并将标样的亮度标定为 100，不同温度下测试样品的亮度以此为基准。

3. 将测试样品盘放入样品室，启动加热电源，开始加热，测定从室温到 150⁰C 之间不同温度下样品亮度。

4. 重复 2-3 步骤，再测试两次。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤、相关参数和测试结果，绘制亮度随温度的变化曲线，分析曲线形成原因。

六、思考题

1. 荧光粉实际应用中，工作温度会明显高于室温，因此导致荧光粉亮度的下降甚至发生温度猝灭，什么措施可以改变这种状况？

2. 荧光粉随温度升高，在一定的温度范围内（低于猝灭温度）发光亮度可能提高，从发光的基本过程解释其形成原因。

实验 1.9 发光材料激发光谱和发射光谱测试

一、实验目的

1. 掌握光致发光的基本过程，掌握激发光谱和发射光谱的基本含义。
2. 掌握发光材料发射光谱和激发光谱的测试方法。

二、实验原理

发光是指材料吸收外来能量后所发出总辐射中超过热辐射的部分。发光材料的发光需要外界能量的激发，根据激发方式不同发光方式可以分为光致发光、阴

极射线发光、电致发光、x 射线及高能粒子发光等。以光致发光为例，其基本过程如图 1 所示。当用激发光照射某些物质时，处于基态的分子吸收激发光发生跃迁，达到激发态，这些激发态经过弛豫过程损失一部分能量后，以无辐射跃迁回到激发态的低振动能级，再从此能级返回基态，此过程中多余的能量以光子的形式释放。

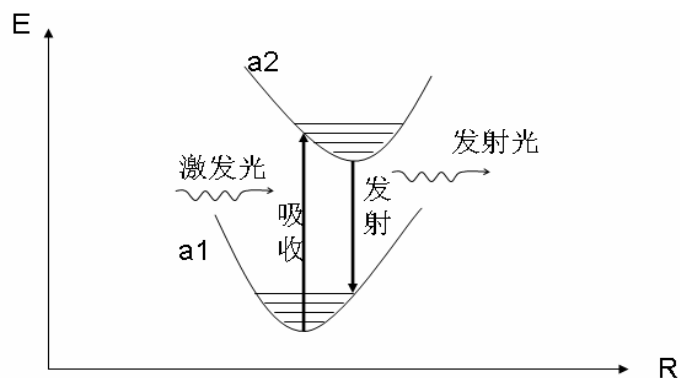


图1 光致发光过程示意图

激发光谱和发射光谱是表征发光材料两个重要的性能指标。激发光谱是指发光材料在不同波长激发下，该材料的某一波长的发光谱线的强度与激发波长的关系。激发光谱反映了不同波长的光激发材料的效果。根据激发光谱可以确定使该材料发光所需的激发光的波长范围，并可以确定某发射谱线强度最大时的最佳激发波长。激发光谱对分析材料的发光过程也具有重要意义。发射光谱是指在某一特定波长激发下，所发射的不同波长的光的强度或能量分布。激发光谱和发射光谱通常采用荧光分光光度计进行测量。其基本结构包括光源，单色器，试样室，单色器和探测器。常用光源为氙灯，单色器多为光栅，探测器主要用光点倍增管。

荧光分光光度计工作原理：由光源氙弧灯发出的光通过切光器使其变成断续之光以及激发光单色器变成单色光，此光即为荧光物质的激发光，被测的荧光物质在激发光照射下所发出的荧光，经过单色器变成单色荧光后照射于测样品用的光电倍增管上，由其所发生的光电流经过放大器放大输至记录仪，激发光单色器和荧光单色器的光栅均由电动机带动的凸轮所控制，当测绘荧光发射光谱时，将激发光单色器的光栅，固定在最适当的激发光波长处，而让荧光单色器凸轮转动，将各波长的荧光强度讯号输出至记录仪上，所记录的光谱即发射光谱，简称荧光光谱。当测绘荧光激发光谱时，将荧光单色器的光栅固定在最适当的荧光波长处，只让激发光单色器的凸轮转动，将各波长的激发光的强度讯号输出至记录仪，

所记录的光谱即激发光谱。

三、实验设备及材料

SPR-960 荧光粉激发光谱测试仪，激发灯盒、计算机、标准灯盒和灯盒电源。

四、实验内容及步骤

1. 装样。将测试样品装入样品槽，放入样品室。
2. 开启激发光谱测试仪电源，余热氙灯。余热指示灯灭后，调节氙灯电流为 300mA。
3. 打开测试软件，点击“激发光谱”按钮，输入相应得激发监控波长，测试激发光谱。测试结束后，保存数据。
4. 点击“发射光谱”按钮，输入相应得发射监控波长，测试发射光谱，保存数据。
5. 测试结束后，关闭测试软件，关闭光谱测试仪，关闭电脑。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤、相关参数，保存测试，绘制发射光谱和激发光谱。

六、思考题

1. 你所测试的荧光粉，激发波长范围是多少，属于什么波段？最佳激发波长是多少，属于什么波段。发射峰值波长是多少，为什么颜色的光？
2. 由激发光谱和发射光谱，你可以得到关于荧光粉的什么信息？你所测试的荧光粉可以应用在什么领域，为什么？

七、参考资料

1. 无机光致发光发光材料，张中太，张俊英主编，化学工业出版社，2005。

综合实验 2 薄膜材料制备及性能测试

实验 2.1 直流磁控溅射制备薄膜材料

一、实验目的：

1. 掌握直流磁控溅射原理；
2. 了解直流磁控溅射操作技术；

二、实验原理

1. 溅射原理

当载能离子与固体表面相互作用的过程中，将发生载能离子的能量和动量向固体表面原子转移；当表面原子获得足够大的动能而脱离基体表面，从而产生表面原子的溅射。溅射法沉积薄膜指离子轰击物体，使其飞溅，让飞溅的原子落到所需基片上形成薄膜。

2. 直流溅射

在低气压条件下，在两电极之间施加一定的直流电压，气体将发生电离现象。电离产生的离子在电场作用下，向阴极迁移，并轰击阴极表面，产生的溅射现象为直流溅射

3. 反应溅射

一些化合物材料的溅射率很低，或不易获得。为了获得这些化合物薄膜，通常采用溅射单质材料的同时，向沉积室通入一定的反应气体，从而获得相应的化合物薄膜。这种沉积方法称为反应溅射。

三、实验内容与步骤：

沉积参数：温度 400℃；Ar 流量：30 sccm, N₂ 流量：1 sccm/20 sccm；工作压力 0.5Pa；功率 200W；偏压为-60V，时间 1 小时。

1. 开机前准备工作

(1) 开动循环水，检查水压是否足够大，水压控制器是否起作用，保证各水路畅通。(2) 检查总供电电源配线是否完好，底线是否接好，所有仪表电源开关全部处于关闭状态。(3) 检查分子泵、机械泵油是否注到标线处(4) 检查系统所有阀门是否处于关闭状态。

2. 装样

先将样品清洗干净后放在样品托上后，将样品托、靶材放入真空室。

3. 开机

(1) 启动总电源

确认所有电源开关都在关闭状态后，按下总电源开关，此时电源三相指示灯全亮，供电正常。

(2) 磁控溅射室抽真空

(2.1) 启动机械泵

按下机械泵开关，机械泵指示灯亮，此时机械泵工作，在打开 V3 旁抽阀开关，机械泵对磁控溅射室进行抽气。打开热偶真空计进行测量。

(2.2) 启动分子泵

先打开分子泵总电源开关，当真空计显示达到 20Pa 时，关闭旁抽阀 V3，打开电磁阀，然后打开分子泵启动按钮，其电源控制面板上显示速率，分子泵开始工作。这时打开闸板阀对磁控溅射室抽气。约 8 分钟，速率显示为 600 时，分子泵进入正常工作状态。打开电离真空计，测量高真空，待其达到 10^{-3} pa.

(3) 进入工作

(3.1.1) 磁控溅射镀膜

待本底真空达到实验所预期要求后，加热样品台到溅射温度后，略微关小闸板阀。

(3.1.2) 向磁控溅射室充气

关闭电离真空计，打开进气截止阀 V2，此时抽取管路中的气体，然后打开进气阀 V4(N₂)、V5(Ar)，再打开 MFC 质量流量计电源，通过流量计充入工作气体，并设定工作气体的流量。通过适量。调节闸板阀关闭的大小调节溅射工作压力至 0.5Pa。

(3.1.3) 直流磁控溅射

确保磁控靶由靶挡板遮蔽后，按下直流电源开关，磁控靶的阴极应出现辉光放电，电压表和电流表将有一个小的指示。这时可以顺时针旋转调节旋钮，使电流和电压的沉积达到所需功率 200W。偏压为 -60V。通过调节样品台、样品挡板和靶挡板位置，使溅射原子沉积在样品表面。

(3.1.4) 停止溅射镀膜

达到沉积所需时间后，关闭直流电源，关闭 MFC 质量流量计。然后关闭磁

控溅射室进气截止阀 V1 和 V2，全开闸办阀，使磁控溅射室用分子泵直接抽气，进入高真空状态。

4. 停机。关闭系统内所有阀门，系统保持真空。先关闭各路仪表电源，然后关闭分子泵、电磁阀、机械泵、总电源以及所有水路。

5. 取出样品。待样品温度低于 60 度，取出样品。

四、思考题

1. 在机械泵工作情况下，同时打开旁抽阀和闸板阀会出现什么情况？
2. 如工作中突然由于停电或停水造成停机，应如何操作？

实验 3.2 射频磁控溅射制备薄膜材料

一、实验目的：

1. 掌握射频磁控溅射原理；
2. 了解直流磁控溅射操作技术；

二、实验原理

当直流溅射沉积绝缘性材料时，绝缘层表面不断积累电荷，产生的电场与外加电压抵消，直流辉光放电不能持续进行。

如果在两电极之间施加交流电压，气体电离后，电子在电极间来回振荡以维持气体放电。由于电子和离子的质量不同，电子随外加交流电场迁移的速度大于离子，因此电极表面始终积累一定数量的负电荷，电极处于负电位（即阴极），正离子受阴极的吸引，轰击电极产生溅射作用。当使用的交流电压为 13.56 MHz 的射频频率，这类溅射称为射频溅射。

三、实验内容与步骤：

沉积参数：温度 400℃；Ar 流量：30 sccm；工作压强 0.5Pa；功率 200W；偏压为 0V/-30V，时间 1 小时。

1. 开机前准备工作

(1) 开动循环水，检查水压是否足够大，水压控制器是否起作用，保证各水路畅通。(2) 检查总供电电源配线是否完好，底线是否接好，所有仪表电源开关全部处于关闭状态。(3) 检查分子泵、机械泵油是否注到标线处(4) 检查系统所有阀门是否处于关闭状态。

2. 装样

先将样品清洗干净后放在样品托上后，将样品托、靶材放入真空室。

3. 开机

(1) 启动总电源

确认所有电源开关都在关闭状态后，按下总电源开关，此时电源三相指示灯全亮，供电正常。

(2) 磁控溅射室抽真空

启动机械泵

按下机械泵开关，机械泵指示灯亮，此时机械泵工作，在打开 V3 旁抽阀开关，机械泵对磁控溅射室进行抽气。打开热偶真空计进行测量。

启动分子泵

先打开分子泵总电源开关，当真空计显示达到 20Pa 时，关闭旁抽阀 V3，打开电磁阀，然后打开分子泵启动按钮，其电源控制面板上显示速率，分子泵开始工作。这时打开闸板阀对磁控溅射室抽气。约 8 分钟，速率显示为 600 时，分子泵进入正常工作状态。打开电离真空计，测量高真空，待其达到 10^{-3} pa.

4. 磁控溅射镀膜

(4.1)待本底真空达到实验所预期要求后，加热样品台到溅射温度 400℃，稍关闭闸板阀。

(4.2)向磁控溅射室充气，Ar 流量：30 sccm,N₂ 流量：1 sccm。通过适量调节闸板阀关闭的大小调节溅射工作压强至 3-5Pa。

(4.3)射频磁控溅射。开启灯丝开关，预热 5 分钟。开启板压开关，缓缓调节板压到 500V，然后仿佛调节匹配电容 C1 和 C2，直至反应室起辉。调节板压到所需功率至 200W，随时调节匹配网络使反射功率接近 0。在调解工作压强至 0.5Pa。偏压为 0V/-30V。通过调节样品台、样品挡板和靶挡板位置，使溅射原子沉积在样品表面。

5. 停止溅射镀膜。样品温度低于 60 度，取出样品。

四、思考题

1. 射频溅射加偏压和直流溅射中加偏压，有什么不同现象，原因是什么？

实验 2.3 薄膜结合力性能测试

一、实验目的：

1. 掌握薄膜/涂层结合力评价原理和方法；
2. 了解划痕仪操作技术。

二、实验原理：

任何薄膜要发挥其功能的前提是附着强度的高低。附着强度不高的薄膜,谈论其它质量指标是没有意义的, 因此涂层附着强度薄膜性能的重要指标。

划痕试验用具有光滑圆锥顶尖的划针, 在逐渐增加载荷下刻划涂层表面, 直至涂层被破坏, 涂层破坏时所加的载荷称为临界载荷, 并以此作为涂层与基体附着强度的度量。

三、实验步骤内容：

测量不同参数下氮化钛的结合力

- (1) 打开仪器控制箱电源, 此时控制箱电源灯亮。预热五分钟
- (2) 调整载荷零点: 主控箱预热后, 逆时针旋动主机加载螺杆, 使加载梁前端离开载荷传感器球支点。调整仪器控制箱载荷调零旋钮, 使屏幕主控窗口右上方载荷文本框中数值显示为“0”, 然后再顺时针旋转加载螺杆使载荷文本框中数值显示为“0.01”, 此时划痕压头刚好触及试样表面。
- (3) 按设定的加载速率 50N/min 和划痕速度 4mm/min。
- (4) 点击测量按钮, 计算机控制系统同时启动连续加载和被测样品平移。获得划痕过程中变化的载荷值和样品表面涂层破损剥落时产生的声发射信号, 并显示声发射信号与载荷变化的对应曲线。
- (5) 保存曲线, 判断临界载荷, 用体视显微镜观察确认。

四、思考题

1. 实验中如发现曲线上出现异常信号, 如何辨认其反应的信息?

实验 2.4 薄膜摩擦性能测试

一、实验目的：

掌握摩擦学评价原理和方法, 了解球盘式磨损仪操作技术。

二、实验原理

在一般的体块材料磨损过程中，两摩擦副常常面面接触或线面接触。但是，由于样品安装的原因，这种理想的接触状态需通过一段时的磨合才能达到。这种磨损试验方式不适合薄膜材料，因此采用球形摩擦副和薄膜样品以点面接触的方式进行试验。一定载荷下，球形摩擦副在薄膜表面沿圆形轨迹摩擦运动，同时测量摩擦系数。

三、实验内容和步骤：

测量不同参数下氮化钛的摩擦学性能

(1) 打开仪器控制箱电源，预热十五分钟。

(2) 将试验样品放置样品平台中心位置上，主控箱预热后，调整仪器控制箱摩擦系数调整旋钮使屏幕主控窗口左方摩擦系数文本框中数值显示为“0.0”。

(3) 选择好栓盘或球盘压头，安装到压头顶杆上，固定好锁

(4) 紧螺母。根据试样高度旋转升降支架调整螺母，观察水平仪，使加载横梁平行。调整加载横梁重量平衡滑块，使加载横梁处于平衡位置，固定好平衡滑块螺母。

(5) 盖上真空罩，启动运行程序。用鼠标左键单击【新建】按钮，弹出参数输入窗口，输入试验日期，样品号，加载量，转速等试验参数。其中载荷为 5N，转速为 1000 转/分钟，时间 60 分钟

(6) 试验参数输入完成后，用鼠标单击【开始试验】按钮，返回主控窗体。主控窗体相应的文本框中的参数也立即改为新输入的参数。坐标值也随之改变。

(7) 磨损停止后，保存实验曲线，取下试验涂层样品和磨球，分析观察。

四、思考题

1. 体块材料摩擦试验的载荷范围是多少，与球盘式磨损的载荷范围相比有什么不同，原因是什么？

实验 2.5 原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜表面形貌

一、实验目的：

掌握形貌 AFM 观察原理和方法，了解 AFM 设备操作技术。

二、实验原理：

原子之间随之距离不同，相应产生大小方向不同的作用力，统称为原子力。

由于原子力的作用，尖端极其尖锐（5—10nm）的探针，在样品表面滑动过程中，随样品表面形貌上下起伏。如探针安装在微悬臂梁的自由端，采用激光法测量微悬臂梁的挠动，即可获得样品表面的形貌信息。

三、实验内容和步骤：

观测 TiN 薄膜的表面形貌

(1) AFM 仪器开机。依次打开计算机电源，机箱低压电源，高压电源，激光器电源等。

(2) 样品—探针进给。提供粗调和细调两种进给机构，先用粗调机构进样至离探针约 1mm 左右，再用细调机构进样，直至进入反馈状态。进入反馈状态后，控制系统会自动调整和保持样品与探针之间的间距。

(3) 样品扫描。运行扫描程序，根据需要设置扫描参数。进入扫描工作状态。

(4) 图象显示与存储。扫描过程自动进行。图像以逐行扫描、逐行显示的方式显示。可根据需要改变扫描区域和扫描范围。对于满意的图像，随时将图像捕获存储。

(5) 退出扫描和关机。按“退出”键退出扫描程序。然后依次关闭高压电源、激光器电源、低压电源等。

四、思考题

1. 还有那些设备也能观察材料表面三维形貌，原理有何不同？

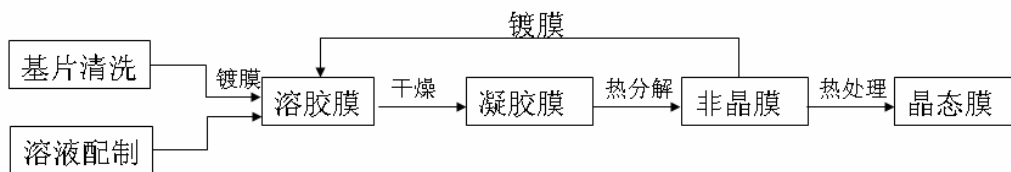
实验 2.6 溶胶-凝胶法制备薄膜材料

一、实验目的

1. 了解溶胶-凝胶法制备薄膜的基本原理。
2. 掌握旋涂法制备薄膜的具体方法。

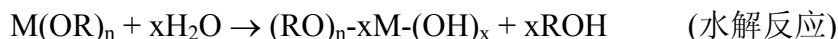
二、实验原理

溶胶-凝胶法基本过程是一些易水解的金属化合物（金属醇盐或无机盐）在某种有机溶剂中与水发生作用。通过水解缩聚反应形成凝胶膜，再通过热分解，去除凝胶中残余的有机物和水分，最后通过热处理形成所需要的结晶膜。一般的工艺流程如下图所示。



溶胶-凝胶法制备薄膜的工艺流程图

其中溶胶形成凝胶的水解和缩聚反应如下：



这里 M 代表金属离子，R 代表烷基基。

溶胶-凝胶技术由于各组分在溶液或溶胶中彻底混和，达到分子级接触，因而具有微区组分高度均匀，化学计量比准确，易于掺杂及低温下获得高熔点化合物的优点；另外溶胶-凝胶技术设备简单，成本低，易于大面积成膜，适于工业化。溶胶-凝胶技术除了用来制备光学透镜，梯度折射率玻璃等块状材料外，也可用来制备纤维材料和粉末材料，还可用来制备薄膜和涂层，此为其最有前途的应用之一。

铁电薄膜是一类重要的功能材料，具有铁电，压电，介电，热释电，电光，声光、光折变和非线性光学效应等特点，在微电子，光电子领域获得广泛使用。本实验中采用溶胶-凝胶法制备 BaTiO₃ 薄膜，具体沉积薄膜方法为旋涂法（又称甩胶法）。

三、实验设备及材料

实验仪器：电子天平，磁力搅拌器，数字式酸度计，甩胶机，净化操作台，快速热退火处理设备，玻璃仪器。

实验药品：醋酸钡（分析纯），钛酸丁酯（化学醇），冰乙酸（分析纯），乙二醇甲醚（分析纯），硅片等。

四、实验内容及步骤

1. 溶液配制

(1) 计算配制 10ml, 0.3mol/l 的 BaTiO₃ 前体溶液所需的醋酸钡和钛酸丁酯的

用量，精确到小数点后 4 位。

(2) 用已称量的称量瓶，在电子天平上准确称取所需的钛酸丁酯，可略微偏离计算值，然后根据钛酸丁酯的准确称量值，算出实际所需的醋酸钡重量。

(3) 用已称量的烧杯，在电子天平上准确称取所需醋酸钡重量。

(4) 用量筒将 2ml 冰乙酸加入上面烧杯，烧杯放在磁力搅拌器上搅拌，直至醋酸钡完全溶解。再将 4ml 乙二醇甲醚甲醇倒入装有钛酸丁酯的称量瓶内，搅拌混合均匀。然后，将钛酸丁酯溶液缓慢加入醋酸钡溶液，搅拌混合均匀。最后将烧杯中的溶液加乙二醇甲醚配至 10ml，搅匀，然后用玻璃漏斗过滤。

(5) 测试所配溶液 PH 值。

2. 甩胶法制膜

(1) 开净化操作台电源，开通风电源，开甩胶机电源，调整转速为 3000rpm，甩胶时间为 20s。

(2) 用镊子将清洗好的硅片放在甩胶头上，开真空泵，用滴管将 2-3 滴溶液滴在基片上，溶液铺满基片表面，启动电源进行甩胶，甩好的基片在热台 (250°C) 上烘烤 5min。然后利用设定好的快速热处理升温曲线，在快速热退火处理设备内进行退火。

(3) 重复甩胶和热处理步骤 3 次，获得一定厚度的 BaTiO₃ 薄膜。

(4) 在显微镜下观察薄膜表面。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤、相关参数和 PH 值等测试结果。详细记录实验过程出现的实验现象，分析这些现象产生的原因。

六、思考题

1. 本实验中，你所实际配制的溶液浓度是多少？
2. 前提溶液中，冰乙酸起什么作用，为什么控制溶液的 PH 值。
3. 溶液放置一段时间，粘度有何变化？这一变化说明什么？

综合实验 3 半导体工艺实验

实验 3.1 硅晶片清洗工艺

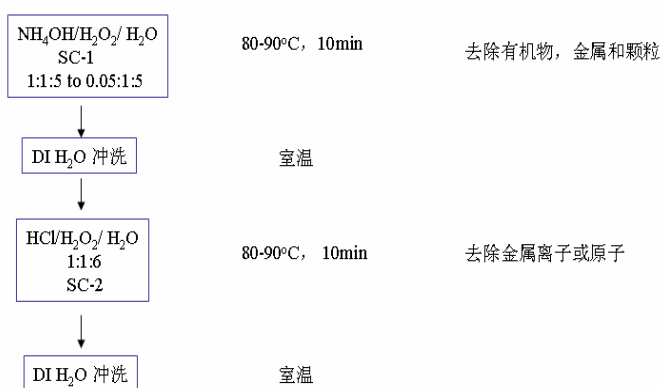
一、实验目的

3. 掌握硅晶片的一般清洗工程
4. 了解清洗过程的基本原理

二、实验原理

在硅晶片的制备、包装和运输过程中，由于物理或化学吸附作用，晶片表面会受到金属离子、有机物、灰尘和颗粒等的玷污。因此，必须对半导体晶片进行严格的清洗（通常要求在高洁净环境下），接着才能在晶片表面制备电路。特别是随着集成电路集成度的飞速提高，对清洗工艺提出了更高的要求。

RCA标准清洗法是1965年由Kern和Puotinen 等人在著名的RCA实验室首创的，并由此而得名。RCA是一种典型的、至今仍为最普遍使用的湿式化学清洗法，其工艺步骤如下图所示：



图一 半导体晶片清洗工艺示意图

NH₄OH/H₂O₂/H₂O 溶液一般简称 SC-1，也称为碱性清洗剂。其主要作用是去除晶片表面的有机物、部分金属离（原）子和颗粒玷污。强氧化剂 H₂O₂ 氧化有机物和 Au、Ag、Cu、Ni、Zn、Cd、Co、Cr 等金属，在晶片表面生成的氧化物层，然后这些氧化物被 NH₄OH 腐蚀，同时 H₂O₂ 又在 Si 表面生成新的氧化物。不断重复以上过程，从而达到去除有机物，部分金属离（原）子和颗粒玷污的目的。HCl/H₂O₂/H₂O 溶液一般简称 SC-2 溶液，也称酸性清洗液。其主要作用是去

除碱金属离子和在 SC-1 溶液中生成难溶氢氧化物的金属离子如 Al^{3+} , Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 等。

三、实验设备及材料

1. 实验器材：电阻加热炉，石英烧杯，石棉网，镊子等。
2. 试剂：氨水 (NH_4OH)，盐酸 (HCl)，氢氟酸 (HF)，双氧水 (H_2O_2)，去离子水。

四、实验内容及步骤

1. 按照图一所给配方，配制酸性和碱性清洗剂。碱性清洗剂可按 1: 1: 5 配置，其中称取 NH_4OH 5ml。酸性清洗剂称取 HCl 5ml。
2. 将硅片放入石英烧杯中，光滑面向上。加入碱性清洗剂，在电炉上加热至沸腾。沸腾 5 分钟后，关闭电源，将残余溶液倒入废液缸，用去离子淋洗石英烧杯和硅片三遍。
3. 将酸性清洗剂倒入石英烧杯中，重复上面的步骤，进行酸洗。
4. 将去离子水倒入石英烧杯中，重复煮沸步骤两遍，每次 3 分钟。
5. 最后将清洗干净的晶片放入盛有新鲜去离子水的烧杯内，密封保存，待后续试验使用。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤和相关参数，记录清洗前后硅晶片表面的变化（包括清洁度，对水吸附性）。

六、思考题

1. 硅片为什么必须进行清洗？碱、酸性清洗剂各起什么作用？
2. 清洗前后，水在硅晶片表面的吸附情况有什么变化？为什么？

七、参考资料

1. James D. Plimmer, Michael D. Deal, Peter B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*, Prentice Hall Inc. 2000.
2. 阙端麟，陈修治，硅材料科学与技术，浙江大学出版社，2000。

实验 3.2 四探针法测量电阻率

一、实验目的

1. 了解四探针测量电阻率的基本原理。
2. 掌握四探针测量电阻率的实验方法。

二、实验原理

电阻率作为自由载流子浓度和迁移率的函数,是决定半导体材料电学特性的重要参数,它直接影响器件的电学性能,因此在设计与制造半导体器件时必须获得有关电阻率的可靠数据。半导体材料电阻率的测量方法有多种,目前应用最广泛的是四探针法和扩展电阻法。四探针法是目前检测半导体材料电阻率的主要方法,其优点是设备简单,操作方便,测量精度高,对样品的形状无严格要求,适合在生产中应用。

对半无穷大均匀电阻率样品,由点电流源产生的电力线具有球对称性,即等势面为一系列以点源为中心的半球面。若样品的电阻率为 ρ ,样品电流为 I ,则在离点电流源距离 r 处的电流密度为 J 为:

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (1)$$

又根据

$$J = \sigma E = \frac{E}{\rho} \quad (2)$$

上式中 E 为 r 的函数,由(1)和(2),得:

$$E = \frac{I\rho}{2\pi r^2} \quad (3)$$

根据电势与电场强度的关系,且取 r 为无穷远处的电势为零,则 r 处电势 $V(r)$:

$$V(r) = \int_0^{V(r)} dV = -\int_{\infty}^r E dr = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (4)$$

如果我们设定电流由探针流入样品时的方向为正,当电流由探针流出时,在 r 处形成的电势 $V(r)$:

$$V(r) = -\frac{I\rho}{2\pi r} \quad (5)$$

直线型四探针法是将四探针等距排列,并以一定的压力垂直压在一块相对于探针间距为半无穷大均匀电阻率的样品上,相邻探针间距为 S ,如图2所示。探针2处的电势 V_2 是处于探针1的点电流源 $+I$ 和处于探针4的点电流源 $-I$ 贡献之

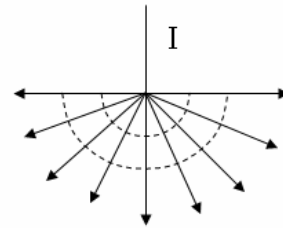


图1半无穷大样品上
电流源的半球等势面

和，即：

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{2S} \right) \quad (6)$$

同理，探针 3 处的电势 V_3 为

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{2S} - \frac{1}{S} \right) \quad (7)$$

探针 2，3 之间的电势差 V_{23} 为：

$$V_{23} = V_2 - V_3 = \frac{I\rho}{2\pi S} \quad (8)$$

由此得出样品的电阻率为：

$$\rho = 2\pi S \frac{V_{23}}{I} \quad (9)$$

上式对尺寸为相对于探针间距为半无穷大样品成立。对于不满足半无穷大的样品，需引进修正因子 C ，则样品的电阻率为：

$$\rho = 2\pi S \frac{V_{23}}{I} \frac{1}{C} \quad (10)$$

以上是四探针方法测量电阻的基本原理，实际中不同厂家生产的仪器，尺寸修正方法和因子可能不同。实际使用中严格按照，设备制造商提供的测试方法进行测试。

三、实验设备及材料

RTS-8 四探针测试仪，不同电阻率和导电类型的硅片，镊子等。

四、实验内容及步骤

- 1) 开启四探针测试仪电源开关，预热约 10 分钟。
- 2) 测量样品直径和厚度。
- 3) 计算测试电流。

根据公式 $I = F(D/S) \times F(W/S) \times W \times F_{sp} \times 10^n$ 计算出测试电流。

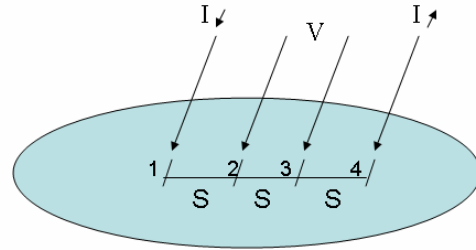
其中 D 为样品直径单位为 mm

S 为平均探针间距，为 1mm

W 为样品厚度，单位为 mm

F_{sp} 为探针间距修正系数，本实验中为 1

$F(D/S)$ 为样品直径修正因子，当 D 趋于无穷大时， $F(D/S) = 4.532$ ，有



图二 直线型四探针测试示意图

限直径下可查仪器旁边表 1。注意测试点在不同位置，直径修正因子不同。

F(W/S) 样品厚度修正因子。当 $W/S < 0.4$ 时, $F(W/S) = 1$; $W/S > 0.4$, $F(W/S)$ 值可查仪器旁边表 2。

4) 估计所测样品电阻率范围, 按附表 1 选择合适的电流量程对样品进行测量, 按下 k1 到 k6 开关选择量程。无法估计时, 先以“10 μ A”量程进行测量, 以测量值为估计值按附表 1 选择量程。

5) 放置样品, 慢慢压下探针, 直至主机显示电流数值, 表明样品与探针接通。调节电位器 W1 和 W2, 使仪器显示的电流值与步骤 3) 中计算值一致。按“K8”键选择“ ρ ”, 按“K7”键选择“ ρ ”, 仪器直接显示测试结果。

6) 按“k9”键进行反向测量, 正反向测量的平均值即为此点实际值。

7) 按以上步骤, 分别测试同一硅片中心、半径中点和边缘的电阻率。

注: 计算结果和显示值一致仅考虑有效数字, 可不考虑小数点位置。例如计算结果为 2.849, 则显示器显示的电流数设为 2849; 如计算结果为 0.996, 则显示器显示的电流数设为 996。读出测试结果时要注意单位。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤、计算步骤、相关参数、计算和测试结果。

六、思考题

1. 试列出你所认为的影响四探针法测量精度的影响因素, 为什么?
2. 温度和光照会对半导体材料的电阻率有何影响?

七、参考资料

1. 宗祥福, 李川, 电子材料试验, 复旦大学出版社, 2004。
2. 孙恒慧, 包宗命, 半导体物理实验, 高等教育出版社, 1985。

附表一:

电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	电流量程
<0.03	100mA
0.03-0.3	10mA
0.3-30	1mA
30-300	100 μ A
300-3000	10 μ A
>3000	1 μ A

实验 3.3 半导体霍尔效应实验

一、实验目的

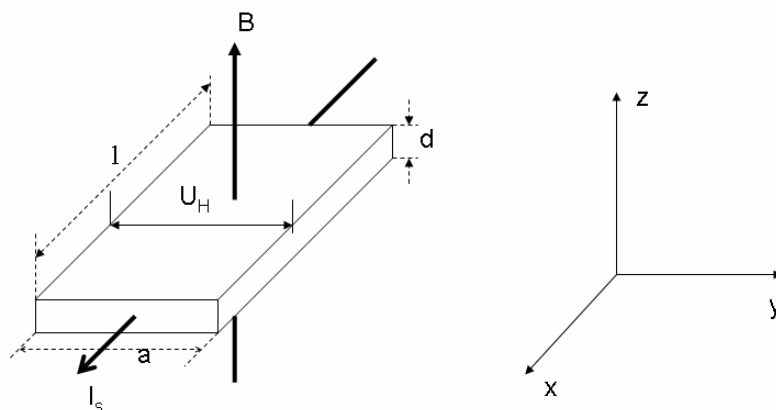
1. 了解半导体中霍尔效应的产生原理，霍尔系数表达式的推导。
2. 掌握霍尔系数和电导率的测量方法。
3. 通过测量数据的处理判别样品的导电类型，计算室温下所测半导体材料的霍尔系数、电导率、载流子浓度和霍尔迁移率。

二、实验原理

霍尔效应的测量是研究半导体性质的重要实验方法。利用霍尔效应，可以确定半导体的导电类型和载流子浓度，利用霍尔系数和电导率的联合测量，可以用来研究半导体的导电机制(本征导电和杂质导电)和散射机制(晶格散射和杂质散射)，进一步确定半导体的迁移率、禁带宽度、杂质电离能等基本参数。测量霍尔系数随温度的变化，可以确定半导体的禁带宽度、杂质电离能及迁移率的温度特性。

1. 霍尔效应和霍尔系数

霍尔效应是一种电流磁效应(如图一)



图一 霍尔效应示意图

当半导体样品通以电流 I_s ，并加一垂直于电流的磁场 B ，则在样品两侧产生一横向电势差 U_H 。这种现象称为“霍尔效应”， U_H 称为霍尔电压，

$$U_H = \frac{R_H I_s B}{d} \quad (1)$$

$$R_H = \frac{U_H d}{I_s B} \quad (2)$$

R_H 叫做霍尔系数， d 为样品厚度。对于 P 型半导体样品，

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (3)$$

式中 q 为空穴电荷电量, p 为半导体载流子空穴浓度。对于 n 型半导体样品,

$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad (4)$$

式中为 n 电子浓度。

考虑到载流子速度的统计分布以及载流子在运动中受到散射等因素的影响。在霍尔系数的表达式中还应引入霍尔因子 A , 则 (3) (4) 修正为 p 型半导体样品:

$$R_H = \frac{A}{qp} \quad (5)$$

n 型半导体样品:

$$R_H = -\frac{A}{qn} \quad (6)$$

A 的大小与散射机理及能带结构有关。在弱磁场 (一般为 200mT) 条件下, 对球形等能面的非简并半导体, 在较高温度 (晶格散射起主要作用) 情况下, $A=1.18$, 在较低的温度 (电离杂质散射起主要作用) 情况下, $A=1.93$, 对于高载流子浓度的简并半导体以及强磁场条件 $A=1$ 。

对于电子、空穴混合导电的情况, 在计算 R_H 时应同时考虑两种载流子在磁场偏转下偏转的效果。对于球形等能面的半导体材料, 可以证明:

$$R_H = \frac{A(p - nb^2)}{q(p + nb)^2} \quad (7)$$

式中 $b = \frac{U_n}{U_p}$, U_p 、 U_n 分别为电子和空穴的迁移率, A 为霍尔因子, A 的大小与散射机理及能带结构有关。

从霍尔系数的表达式可以看出: 由 R_H 的符号可以判断半导体材料的导电类型, 正为 P 型, 负为 N 型。由 R_H 的大小可确定载流子浓度, 还可以结合测得的电导率算出如下的霍尔迁移率 μ_H

$$\mu_H = |R_H| \sigma \quad (8)$$

对于 P 型半导体 $\mu_H = \mu_p$, 对于 N 型半导体 $\mu_H = \mu_n$

霍尔系数 R_H 可以在实验中测量出来, 表达式为

$$R_H = \frac{U_H d}{I_s B} \quad (9)$$

式中 U_H 、 I_s 、 d 、 B 分别为霍尔电势、样品电流、样品厚度和磁感应强度。单位分别为伏特 (V)、安培 (A)，米 (m) 和特斯拉 (T)。但与文献数据相对应，一般所取单位为 U_H 伏 (V)、 I_s 毫安 (mA)、 d 厘米 (cm)、 B 高斯 (Gs)、则霍尔系数 R_H 的单位为厘米³/库仑 (cm^3/C)。

但实际测量时，往往伴随着各种热磁效应所产生的电位叠加在测量值 U_H 上，引起测量误差。为了消除热磁效应带来的测量误差，可采用改变流过样品的电流方向及磁场方向予以消除。

2. 半导体电导率

在半导体中若有两种载流子同时存在，其电导率 σ 为

$$\sigma = qp\mu_p + qn\mu_n \quad (10)$$

实验中电导率 σ 可由下式计算出

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I \cdot l}{U_\sigma \cdot ab} \quad (11)$$

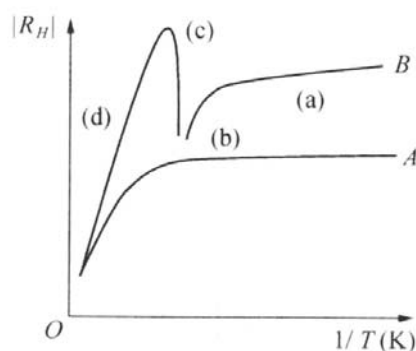
式中 ρ 电阻率， I 为流过样品的电流， U_σ 、 l 分别为两测量点间的电压降和长度， a 为样品宽度， d 为样品厚度。

3. 霍尔系数与温度的关系

对于电子、空穴混合导电的半导体材料，霍尔系数可以表示如下：

$$R_H = \frac{A(p - nb^2)}{q(p + nb)^2} \quad (7)$$

式中 $b = \frac{u_n}{u_p}$ ， u_p 、 u_n 分别为电子和空穴的迁移率， A 为霍尔因子， A 的大小与散射机理及能带结构有关。



图二

R_H 与载流子浓度之间有反比关系, 而半导体中的载流子不管来自于本征激发或者杂质电离, 都显著受到温度的影响。因此当温度改变时, 载流子浓度发生变化, R_H 也随之变化。图 1 是 R_H 随温度 T 变化的关系图。图中纵坐标为 R_H 的绝对值, 曲线 A、B 分别表示 n 型和 p 型半导体的霍尔系数随温度的变化曲线。

下面简要地讨论曲线 B:

杂质电离饱和区。在曲线 (a) 段, 所有的杂质都已电离, 载流子浓度保持不变。p 型半导体中 $p \gg n$, (1) 式中 nb^2 可忽略, 可简化为

$$R_H = A \frac{1}{qp} = A \frac{1}{qN_A} > 0$$

式中 N_A 为受主杂质浓度。

温度逐渐升高, 价带上的电子开始激发到导带, 由于 $\mu_n > \mu_p$, 所以 $b > 1$, 当温度升到使 $p = nb^2$ 时, $R_H = 0$, 出现了图中 (b) 段。

温度再升高时, 更多的电子从价带激发到导带, $p < nb^2$ 而使 $R_H < 0$, (7) 式中分母增大, R_H 减小, 将会达到一个负的极值[图中 (c) 点]。此时价带的空穴数 $p = n + N_A$, 将它代入 (7) 式, 并对 n 求微商, 可以得到当

$$n = \frac{N_A}{b'-1} \quad (12)$$

时, R_H 达到极值 R_{HM} :

$$R_H = A \frac{1}{qp} = A \frac{1}{qN_A} \quad (13)$$

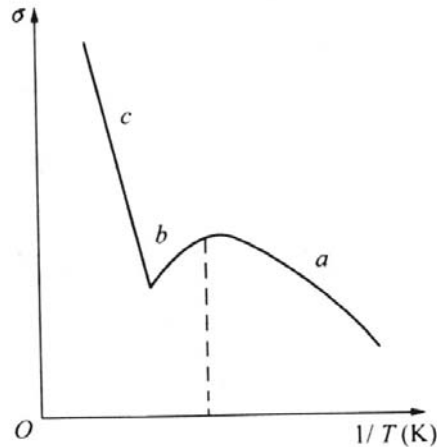
由此式可见, 当测得 R_{HM} 和杂质电离饱和区的 R_H , 就可定出 b' 的大小。

当温度继续升高, 达本征范围时, 半导体中载流子浓度大大超过受主杂质浓度, 所以 R_H 随温度上升而呈指数下降, R_H 则由本征载流子浓度 N_i 来决定, 此时杂质含量不同或杂质类型不同的曲线都将趋聚在一起, 见图中 (d) 段。

4. 半导体的电导率

在半导体中若有两种载流子同时存在, 则其电导率 σ 为

$$\sigma = qp\mu_p + qn\mu_n \quad (10)$$



图三

实验得出 σ 与温度 T 的关系曲线如图 2。现以 p 型半导体为例分析：

(1) 低温区。在低温区杂质部分电离，杂质电离产生的载流子浓度随温度升高而增加，而且 μ_p 在低温下主要取决于杂质散射，它也随温度升高而增加。因此， σ 随 T 的增加而增加，见图的 a 段。室温附近。此时，杂质已全部电离，载流子浓度基本不变，这时晶格散射起主要作用，使 μ_p 随 T 的升高而下降，导致 σ 随 T 的升高而下降，见图的 b 段。

(2) 高温区。在这区域中，本征激发产生的载流子浓度随温度升高而指数地剧增，远远超过 μ_p 的下降作用，致使 σ 随 T 而迅速增加，见图的 c 段。

三、实验设备及材料

变温霍尔实验仪，磁场控制电源，恒温器，电磁铁等。

四、实验内容及步骤

1. 常温下测量霍尔系数 R_H 和电导率 σ

1) 打开电脑、霍尔效应实验仪 (I) 及磁场测量和控制系统 (II) 电源开关。
(以下简称 I 或 II) (如《II》电流有输出，则按一下《I》复位开关，使电流输出为零。)

2) 将霍尔效应实验仪 (I)，<样品电流方式>拨至“自动”，<测量方式>拨至“动态”，将 II (换向转换开关) 拨至“自动”。按一下《I》复位开关，电流有输出，调节《II》电位器，至电流为一定电流值同时测量磁场强度。(亦可将 II 开关拨至手动，调节电流将磁场固定在一定值，一般为 200mT 即 2000GS)。

3) 将测量样品杆放入电磁铁磁场中 (对好位置)。

4) 打开电脑桌面 HT648 型变温霍尔效应控制程序, 进入数据采集状态, 选择电压曲线。如没有进入数据采集状态, 则按一下《I》复位开关后进入数据采集状态。记录磁场电流正反向的霍尔电压 V_3 、 V_4 、 V_5 、 V_6 。记录测试所得霍尔电压和霍尔系数数值。

5) 将《I》<测量选择>拨至 σ , 记录电流正反向的电压 V_1 、 V_2 。记录所测得样品的电导率。

2. 变温霍尔系数和电导率测试

- 1) 开始步骤如上 1) 到 3)。
- 2) 重新进入数据采集状态。(电压曲线)
- 3) 调节〈温度设定〉至最大(向右旋到底), 系统自动记录随温度变化的霍尔电压, 并自动进行电流和磁场换向。
- 4) 到加热指示灯灭, 退出数据采集状态, 保存霍尔系数 R_H 文件。调节〈温度设定〉至最小(向左旋到底)。
- 5) 将《I》<测量选择>拨至“ σ ”。
- 6) 待温度冷却到室温, 重新进入数据采集状态。
- 7) 调节〈温度设定〉至最大。当温度基本不变或加热指示灯灭, 退出数据采集状态。保存电导率 σ 文件。

五、实验报告要求

1. 详细记录实验的操作步骤、相关参数和结果。
2. 根据室温下测得的电压数值计算霍尔系数和电导率, 并与软件测试获得的结果比较。
3. 判断所测试半导体单晶为 n 型还是 p 型。
4. 计算样品的载流子浓度和霍尔迁移率。
5. 根据实验结果绘出霍尔系数, 电导率, 载流子浓度和霍尔迁移率随温度的变化曲线, 解释曲线形成原因。

六、思考题

1. 分别以 p 型、n 型半导体样品为例, 说明如何确定霍尔电场的方向。
2. 霍尔系数的定义及其数学表达式是什么? 估计一下金属和半导体材料那个霍尔系数大。

3. 解释图二 中曲线 A 的形成原因。
4. 霍尔系数和电导率随温度变化的机理有何不同？

七、参考资料

1. 宗祥福, 李川, 电子材料试验, 复旦大学出版社, 2004。
2. 刘恩科、朱秉升、罗晋生, 半导体物理学, 国防工业出版社, 1994。

实验 3.4 热氧化法制备 SiO_2 薄膜

一、实验目的

1. 掌握热氧化法制备 SiO_2 薄膜的基本方法
2. 了解热氧化法制备 SiO_2 薄膜的基本原理

二、实验原理

在微电子工业中, SiO_2 薄膜也可采用 CVD 或者 LPCVD 方法沉积, 但热氧化方法制备的 SiO_2 薄膜具有结构致密、均匀性和重复性好、电特性最佳、与光刻胶黏附性好等优点, 是制备半导体器件关键部分的高质量 SiO_2 薄膜的常用方法, 如 MOSFET 器件的栅介电氧化层的制备。

下图为在热氧化工艺的示意图, 其基本原理是氧化气体源从一端炉口通入加热炉内, 在 $900\text{-}1200^\circ\text{C}$ 的高温下, 氧化剂分子向硅晶片内扩散并与硅晶片表面发生化学反应, 生成 SiO_2 薄膜。氧化剂可以为 O_2 (干氧化) 或者 H_2O (湿氧化), 在相同的氧化温度下, 湿氧氧化的速率远大于干氧化。

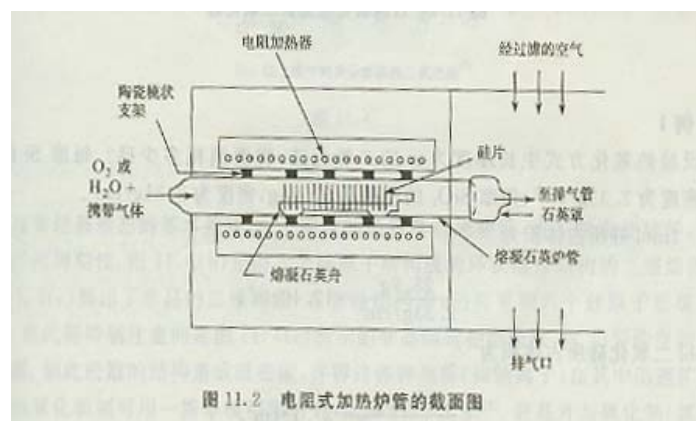


图 11.2 电阻式加热炉管的截面图

氧化物的生长主要有两个过程决定, 一个是氧化剂经由氧化层向硅表面扩散的过程, 一个是氧化剂与 Si 表面的化学反应过程。在 SiO_2 的生长初期, 表面反应是限制生长速率的主要因素, 热氧化生长的 SiO_2 薄膜的厚度 x 由下式确定:

$$x = \frac{B}{A}(t + \tau) \quad (1)$$

此时 SiO_2 厚度与时间呈线性关系。 B/A 称为线性氧化速率常数，其主要由表面反应的化学速率常数确定。 t 为热氧化时间， τ 为一常数。当 SiO_2 厚度变厚，氧化剂必须扩散至 Si 和 SiO_2 的界面才可反应，故其厚度受限于扩散速率， SiO_2 的厚度与时间关系由下式所示：

$$x^2 = B(t + \tau) \quad (2)$$

SiO_2 厚度与生长时间呈抛物线关系。 B 为抛物线型氧化速率常数，仅与氧化剂在 SiO_2 中的扩散系数有关。不管是化学反应速率常数还是氧化剂在 SiO_2 的扩散系数均与温度有关，因此线性氧化速率常数 B/A 和抛物线型氧化速率常数 B 均随温度升高指数增长。上面的分析也表明，氧化过程中，硅与二氧化硅的界面会向硅内部迁移，这将使得 Si 表面的污染物移到氧化物表面而形成一个新的界面。

三、实验设备及材料

1. 实验器材：OTF1200 管式真空炉，机械泵，塑料烧杯，塑料镊子等。
2. 试剂及材料：氧气，氢氟酸（HF），去离子水，实验 3.1 清洗过的硅片。

四、实验内容及步骤

1. 去除 Si 晶片表面的自然氧化层。按 1: 10 的比例配制 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀液，将清洗过的晶片浸入腐蚀液内约 1 分钟后，立即取出，用去离子水冲洗晶片表面后，吹干表面。
2. 设置温度处理参数。在 OTF1200 管式真空炉的控制器上设置升温时间（ $\leq 10^\circ\text{C}$ ），热处理温度（ 1000°C ），热处理时间（1.5 小时）。
3. 将 Si 片放入刚玉舟，放入管式炉中心位置，安装好炉管两侧的连接法兰，打开氧气钢瓶，保证整个试验过程中氧气以一定流量在炉管内流动。启动管式炉，开始热氧化生长 SiO_2 薄膜。
4. 生长结束后，关闭管式炉加热电源，待炉温冷却到 400°C 以下后，取出刚玉舟，观察生长的 SiO_2 薄膜的颜色，与附表对照，粗略估计出所生长 SiO_2 薄膜的厚度。

5. 妥善保管所制备 SiO₂ 薄膜，以备以后试验使用。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤和相关参数，记录所制备 SiO₂ 薄膜的表面清洁状况，颜色和估计的厚度。

六、思考题

1. 从热氧化法生长 SiO₂ 薄膜的基本原理，解释为什么热氧化方法制备的 SiO₂ 薄膜具有优异的电学性能。

2. 为了制备约几个 nm 的超薄 SiO₂ 薄膜,可以通过改变那些参数达到?

七、参考资料

1. James D. Plimmer, Michael D. Deal, Peter B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*, Prentice Hall Inc. 2000.

2. 施敏，半导体器件物理与工艺，苏州大学出版社，2000。

附：颜色法判断 SiO₂ 薄膜颜色

将无掩模 Si 片（镀有 SiO₂ 薄膜）的一部分侵入稀释的 HF 酸溶液，直至 SiO₂ 薄膜完全腐蚀掉，这样在腐蚀和未腐蚀的边线存在一个缓变的坡度。在显微镜观测这个边缘，将会看到颜色由褐色开始的颜色变化。与下表对照，由颜色从边线到 SiO₂ 薄膜的颜色，即可判断 SiO₂ 薄膜的厚度。

表 4.2 热生长 SiO₂ (折射率 1.48) 和氮化硅 (折射率 1.97) 颜色图

颜色	SiO ₂ 厚度 (Å)	Si ₃ N ₄ 厚度 (Å)
银	<270	<200
褐	<530	<400
黄褐	<730	<550
红	<970	<730
深蓝	<1000	<770
蓝	<1200	<930
浅蓝	<1300	<1000
极浅蓝	<1500	<1100
靛	<1600	<1200
浅黄	<1700	<1300
黄	<2000	<1500
橘红	<2400	<1800
红	<2500	<1900
暗红	<2800	<2100
蓝	<3100	<2300
蓝绿	<3300	<2500
浅绿	<3700	<2800
橘黄	<4000	<3000
红	<4400	<3300

注意存在多序列。一个显现红色的 SiO₂ 膜可能是 730~790Å, 2400~2500Å, 或者 4000~4400Å

实验 3.5 椭圆偏振法测量 SiO_2 薄膜折射率与厚度

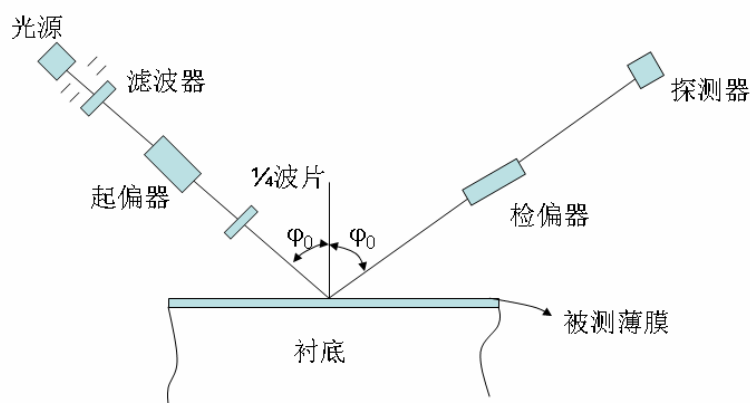
一、实验目的

1. 了解椭圆偏振法测试的基本原理
2. 掌握椭圆偏振法测试的基本操作技能

二、实验原理

椭圆偏振法（简称椭偏法）是一种光学测量技术。它通过测量一束椭圆偏振光波非垂直地投射到样品上发射后偏振状态的变化，来测量薄膜表面或薄膜的光学参数（折射率及消光系数）及薄膜厚度。由于偏振状态的变化对样品光学参数的微小差异非常灵敏，因此该方法对薄膜的测量有很高灵敏度，能测出膜厚 1\AA 左右的变化，测量范围从 10\AA 到几微米。此外，椭偏法为非接触测量，对样品来说为无损检测。

椭偏法测量技术的基本原理如下图所示，用一束光作为探针入射到均匀介质薄膜样品上，由于样品对入射光中平行于入射面的电场分量（简称 p 分量）和垂直于入射面的电场分量（简称 s 分量）有不同的反射系数和透射系数，因此从样品上发射的光，其偏振状态相对于入射光发生了变化。因此，通过观察光在反射前后偏振状态的改变，从而得到与样品的某些光学参数如折射率和厚度。



椭圆偏振仪示意图

三、实验设备及材料

SGC-2 自动椭圆偏振测厚仪，实验 3.4 制备的 SiO_2 薄膜，镊子。

SGC-2 自动椭圆偏振测厚仪的基本结构主要由以下几部分构成：

1. 光源：采用波长为 632.8nm 的氦氖激光器，其特点是光强大、光谱纯、

波长稳定性要好。

2. 接受器：采用光电倍增管，把光讯号变为电讯号，经放大后输出直微机，有微机选择出消光位置的角度值。

3. 主机部分：除以上两项外，还有起偏组件，样品台，检偏组件。

4. 电子及通讯部分：采集光强及角度值并传输到计算机，再接受由计算机发出指令逐渐靠近消光点。

四、实验内容及步骤

实验中切忌不能用眼睛直接观察激光束，需要观察光强时，请用白纸挡住光束，观察白纸上的光斑亮度。

1. 将样品放置样品台上，待测表面朝向固定板。开启控制电脑，开启主机电源。

2. 打开测试软件，设置光源类型（氦氖激光），衬底类型（Si 衬底），入射角度（默认 70° ），注意入射角度设定值与主机上光源座和接受器座的位置角度一致。

3. 点击工具栏“开始”按钮，椭偏仪开始测量，约几分钟后测试结束，此时弹出一对话框，点击对话框上的“快速”按钮，即显示测量结果。

4. 对样品进行周期判断。当光源波长为 632.8nm ，入射角为 70° 时， SiO_2 薄膜的一个测试周期约为 283nm ，当膜厚大于此值，需采用双角度测量。

5. “双角度测量”。点击工具栏“设置”按钮，选择“双角度”测量模式。此时弹出对话框提示分别在 70° 和 60° 角度下测量。先在 70° 入射角度下测量。然后调整光源座和接受器座在 60° 位置，再进行测量。点击“计算结果”，后对话框中显示即为薄膜真实厚度。

6. 每个样品要改变测试位置，重复测试 5 次，取平均值为最终结果。

五、实验报告要求

详细记录实验的操作步骤、相关参数和结果。将椭偏仪测试结果与实验 3.4 中估计的厚度值比较，如果误差很大，试分析其原因。

六、思考题

1. 椭偏仪的测量精度有哪些因数决定。
2. 实验所用的椭偏仪能否测试金属薄膜样品？为什么？

七、参考资料

1. 宗祥福, 李川, 电子材料试验, 复旦大学出版社, 2004。
2. 吴思诚, 王祖铨, 近代物理实验, 北京大学出版社, 1995。

实验 3.6 光刻技术与工艺

一、实验目的

1. 了解光刻技术的基本原理
2. 掌握光刻技术的基本工艺过程
3. 能对光刻图案的质量进行简单评价

二、实验原理

光刻 (lithography) 是一种复印图像和化学腐蚀 (或物理腐蚀) 相结合的表面微细加工技术, 利用掩模版上的几何图形, 通过光化学反应, 将图形精确转移到覆盖在半导体晶片上的感光薄膜层上 (称为光致抗蚀剂、光刻胶或光阻, 简称抗蚀剂), 然后利用光刻胶的选择保护作用对薄膜或材料进行选择性的腐蚀, 从而刻蚀出相应的图形。光刻系统主要包括曝光设备、刻蚀设备、光刻胶、掩模版等。其基本工艺过程一般都要经过涂胶、曝光、显影、坚膜、腐蚀和去胶等工艺步骤。由于光刻的环境和步骤对光刻质量有直接影响, 因此必须严格按照工艺要求进行, 使刻蚀出来的图案重叠精度高, 清晰, 没有钻蚀、毛刺、针孔和小岛等缺陷。本实验以正性光刻胶为例, 在 Si 单晶衬底表面采用光刻工艺制备微细光刻图形, 具体的光刻工艺流程图如图 1 所示。

三、实验设备及材料

实验设备: JB-VIII掩膜对准曝光机, 加热平台, 匀胶机, 净化操作台等。

实验材料: 光刻胶, 丙酮, 氢氧化钠, 硝酸和氢氟酸等。

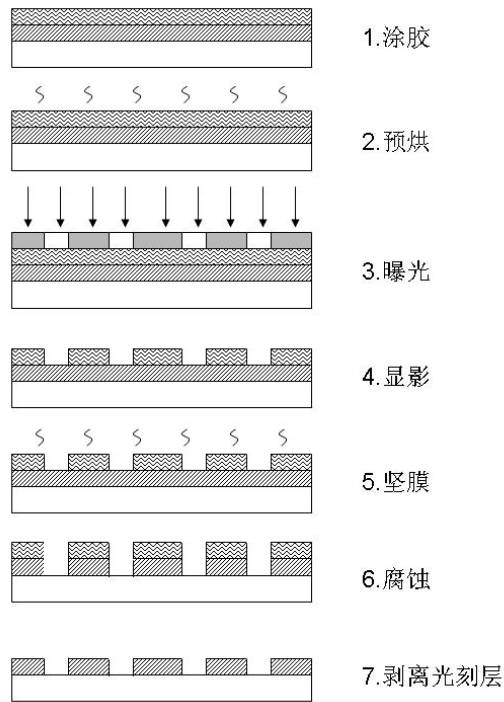


图 1 光刻工艺流程

四、实验步骤

1. 配置显影液和腐蚀液。显影液：0.5wt%NaOH 溶液，400ml。腐蚀液：HF： $H_2O=1:20$ ，5-10ml。

2. 涂胶。采用匀胶机在生长有 SiO_2 的 Si 片表面涂覆一层光刻胶。首先用滴管将适量光刻胶溶液滴在硅衬底表面，低速（1000 转/分）下旋转衬底托盘 6s，使光刻胶均匀铺满 Si 片表面。高速（3000 转/分）旋转衬底托盘 20s，在 Si 片表面制得特定厚度的光刻胶层。

3. 预烘。将涂胶后的 Si 片放在加热平台上， $100^{\circ}C$ 下预烘 10min。

4. 曝光。将涂覆过光刻胶并经过预烘得 Si 片放置在光刻机曝光平台上，在显微镜下找到掩模版的对准标记，调整 Z， θ 及 X、Y 手轮，使之与样品上的对准标记套准。逆时针微调手轮 Z，看到样品与掩模版之间形成干涉条纹，设定曝光时间（3s），按“进入曝光”按钮，显微镜抬起，曝光头前进到曝光平台，快门自动打开，至设定的曝光时间，快门关闭，曝光头后退到初始位置，显微镜落下，此时在样品表面形成掩模图案的潜影，完成了对准曝光过程。

5. 显影。将曝光过后的 Si 片快速浸入显影液，室温下显影。显影后的 Si 片要过去离子水漂洗去除残存显影液，然后甩干。

6. 坚膜。将显影后的 Si 片放置加热平台上，120°C 下热处理 15min。

7. 湿法腐蚀。将显影和坚膜后的 Si 片放入一定浓度的腐蚀液，进行选择性的腐蚀。

8. 采用有机溶剂溶解的方法去除光刻胶层。

9. 在显微镜下观测光刻图形。

五、实验报告要求

根据自己的体会，简述光刻工艺的基本流程，详细记录每个工艺的基本参数，并分析实验参数设定的依据或原因。

六、思考题

1. 接触式曝光系统有何优缺点？如何解决？由接触式分辨率公式 $l_{cd} \approx \sqrt{\lambda g}$ ，试提出几种方案进一步提高接触式曝光系统分辨率。其中 λ 为曝光光源波长， g 是掩模版与晶片（包含光刻胶厚度）间的距离。

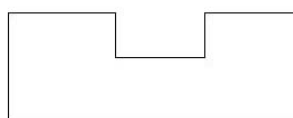


图1

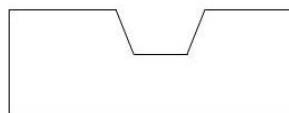


图2

2. 理想的刻蚀工艺最好只沿垂直方向刻蚀，如下图 1。采用湿法腐蚀，发现沿横向材料也有一定腐蚀，如图 2。试分析产生这种现象的可能原因，提出你认为可行的改进措施。

七、参考资料

1. 《半导体器件物理与工艺》[美]施敏著，苏州大学出版社

2. “*Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*”, James D. Plummer, Michael D. Deal, Peter B. Griffin, Prentice Hall, Inc., 2000

实验 3.7 半导体变温霍尔效应

一、实验目的

1. 掌握变温霍尔效应得测试方法。
2. 了解霍尔系数、电导率、载流子浓度和迁移率等半导体材料电学参数随

温度的变化机理。

二、实验原理

1. 霍尔系数与温度的关系

对于电子、空穴混合导电的半导体材料，在计算 R_H 时应同时考虑两种载流子在磁场偏转下偏转的效果。对于球形等能面的半导体材料，可以证明：

$$R_H = \frac{A(p - nb^2)}{q(p + nb)^2} \quad (1)$$

式中 $b = \frac{U_n}{U_p}$ ， U_p 、 U_n 分别为电子和空穴的迁移率， A 为霍尔因子， A 的大小与散射机理及能带结构有关。

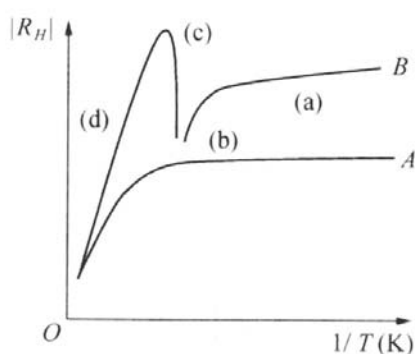


图 1

R_H 与载流子浓度之间有反比关系，而半导体中的载流子不管来自于本征激发或者杂质电离，都显著受到温度的影响。因此当温度不变时， R_H 不会变化；而当温度改变时，载流子浓度发生变化， R_H 也随之变化。图 1 是 R_H 随温度 T 变化的关系图。图中纵坐标为 R_H 的绝对值，曲线 A、B 分别表示 n 型和 p 型半导体的霍尔系数随温度的变化曲线。

下面简要地讨论曲线 B：

杂质电离饱和区。在曲线 (a) 段，所有的杂质都已电离，载流子浓度保持不变。p 型半导体中 $p \gg n$ ，(1) 式中 nb^2 可忽略，可简化为

$$R_H = A \frac{1}{qp} = A \frac{1}{qN_A} > 0$$

式中 N_A 为受主杂质浓度。

(1) 温度逐渐升高，价带上的电子开始激发到导带，由于 $\mu_n > \mu_p$ ，所以 $b > 1$ ，当温度升到使 $p = nb^2$ 时， $R_H = 0$ ，出现了图中 (b) 段。

(2) 温度再升高时, 更多的电子从价带激发到导带, $p < n b^2$ 而使 $R_H < 0$, (1) 式中分母增大, R_H 减小, 将会达到一个负的极值 (图中 (c) 点)。此时价带的空穴数 $p = n + N_A$, 将它代入 (1) 式, 并对 n 求微商, 可以得到当

$$n = \frac{N_A}{b'-1}$$

时, R_H 达到极值 R_{Hm} :

$$R_H = A \frac{1}{qp} = A \frac{1}{qN_A} \quad (14)$$

由此式可见, 当测得 R_{Hm} 和杂质电离饱和区的 R_H , 就可定出 b' 的大小。

(3) 当温度继续升高, 达本征范围时, 半导体中载流子浓度大大超过受主杂质浓度, 所以 R_H 随温度上升而呈指数下降, R_H 则由本征载流子浓度 N_i 来决定, 此时杂质含量不同或杂质类型不同的曲线都将趋聚在一起, 见图中 (d) 段。

2. 半导体的电导率

在半导体中若有两种载流子同时存在, 则其电导率 σ 为

$$\sigma = q p \mu_p + q n \mu_n \quad (15)$$

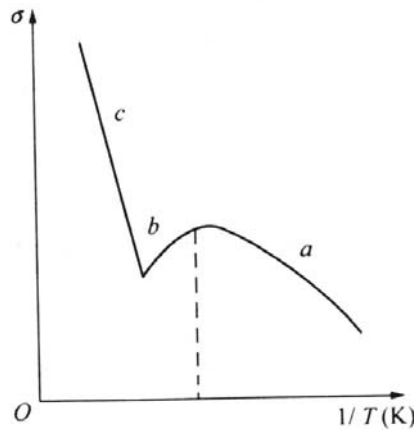


图 2

实验得出 σ 与温度 T 的关系曲线如图 2。现以 p 型半导体为例分析:

(1) 低温区。在低温区杂质部分电离, 杂质电离产生的载流子浓度随温度升高而增加, 而且 μ_p 在低温下主要取决于杂质散射, 它也随温度升高而增加。因此, σ 随 T 的增加而增加, 见图的 a 段。室温附近。此时, 杂质已全部电离, 载流子浓度基本不变, 这时晶格散射起主要作用,

使 μ_p 随 T 的升高而下降，导致 σ 随 T 的升高而下降，见图的 b 段。

(2) 高温区。在这区域中，本征激发产生的载流子浓度随温度升高而指数地剧增，远远超过 μ_p 的下降作用，致使 σ 随 T 而迅速增加，见图的 c 段。

实验中电导率 σ 可由下式计算出：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I \cdot l}{U_{\sigma} \cdot ab} \quad (16)$$

式中 ρ 为电阻率， I 为流过样品的电流， U_{σ} 、 l 分别为两测量点间的电压降和长度。

三、实验设备及材料

变温霍尔实验仪，磁场控制电源，恒温器，电磁铁、液氮等。

四、实验内容及步骤

1. 打开电脑、霍尔效应实验仪 (I) 及磁场测量和控制系统 (II) 电源开关。
(以下简称 I 或 II) (如《II》电流有输出，则按一下《I》复位开关，电流输出为零。)
2. 将《I》<测量选择>拨至“ R_H ”，将<温度设定>调至最小 (往左旋到底，加热指示灯不亮)
3. 将测量样品杆放入杜瓦瓶中冷却至液氮温度。
4. 将测量样品杆放入电磁铁磁场中 (对好位置)。
5. 重新进入数据采集状态。(电压曲线)
6. 系统自动记录随温度变化的霍尔电压，并自动进行电流和磁场换向。到了接近室温时调节<温度设定>至最大 (向右旋到底)。也可一开始就加热测量。
7. 到加热指示灯灭，退出数据采集状态。保存霍尔系数 R_H 文件。
8. 将《I》<测量选择>拨至“ σ ”
9. 将测量样品杆放入杜瓦瓶中冷却至液氮温度。
10. 将测量样品杆拿出杜瓦瓶。
11. 重新进入数据采集状态。
12. 系统自动记录随温度变化的电压，到了接近室温时调节<温度设定>至最大。当温度基本不变，退出数据采集状态。保存电导率 σ 文件。

五、实验报告要求

1. 详细记录实验的操作步骤、测试参数和样品参数。
2. 根据实验结果绘出霍尔系数，载流子浓度，电导率和霍尔迁移率随温度的变化曲线，解释曲线形成原因。

六、思考题

1. 解释图 1 中曲线 A 的形成原因。
2. 霍尔系数和电导率随温度变化的机理有何不同？

七、参考资料

1. 宗祥福，李川，电子材料试验，复旦大学出版社，2004。
2. 刘恩科、朱秉升、罗晋生，半导体物理学，国防工业出版社，1994。